Zur kinetischen Analyse von Photoreaktionen

mit Hilfe der „formalen Integration"

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Ute Hezel

aus Dresden

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547611_0060

Zur kinetischen Analyse von Photoreaktionen

mit Hilfe der „formalen Integration"

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Ute Hezel

aus Dresden

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 12. 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher
1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Mauser
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Kortüm

FOTODRUCK PRÄZIS Barbara v. Spangenberg KG • Tübingen

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Mauser,

danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie,

Herrn Professor Dr. G. Kortüm,

danke ich für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit und für die Erlaubnis, die Geräte und Hilfsmittel des Instituts benutzen zu dürfen.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Tübingen, insbesondere Herrn Dr. W. Ott, danke ich für ihre Hilfsbereitschaft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

INHALTSÜBERSICHT

Seite

I. EINLEITUNG 1

II. E-, ED- UND EDQ-DIAGRAMME

1. Theorie 2

2. Anwendung auf die Photoisomerisation 6
a) Azobenzol
b) Chalkon

III. EINFACHE PHOTOISOMERISATION

1. Konzentrations-Zeit-Abhängigkeit 17

2. Extinktions-Zeit-Abhängigkeit 20

3. Der photostationäre Zustand und das Verhältnis der Quantenausbeuten 22

4. Die "formale Integration" 26

5. Vorkorrektur der Extinktionen mit Hilfe der E-Diagramme 39

6. Reflexionskorrektur 40

7. Extinktionen im photostationären Zustand 45

IV. PHOTOISOMERISATION BEI BERÜCKSICHTIGUNG BIMOLEKULARER SEKUNDÄRREAKTIONEN DER MOLEKÜLE IM ANGEREGTEN ZUSTAND

1. Übersicht über einige mögliche Reaktionsmechanismen 47
a) "Induzierte Resonanz" 47
b) Löschen des Tripletts des trans-Isomeren nach G.S.Hammond 48
c) Löschen beider Triplett-Isomeren in Anlehnung an G.S.Hammond 48
d) Allgemeiner Löschmechanismus beider Triplettisomeren 49

Seite

2. Allgemeine Darstellung der Differentialgleichungen 49

3. Meßergebnisse 56

V. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Substanzen 65
   a) Azobenzol 65
   b) Chalkon 66
   c) Methanol 68

2. Spektralapparate 68

3. Strahlungsquelle 68

4. Apparatur für photokinetische Messungen 70

VI. ANHANG

1. Herleitung der Formeln 71
   a) Grundmechanismus 75
   b) Grundmechanismus + Ergänzungsmechanismus I 79
   c) Grundmechanismus + Ergänzungsmechanismus II 81
   d) Grundmechanismus + allgemeiner Triplettquenchmechanismus 83
      Ergänzung III 83
      Ergänzung IV 84
      Ergänzung V 85

2. Programme 87

3. Meßwertetabellen 97

VII. ZUSAMMENFASSUNG 102

VIII. LITERATURVERZEICHNIS 103

I. EINLEITUNG

Für die kinetische Analyse einer Photoreaktion stellt man die Konzentrations-Zeit-Differentialgleichungen der einzelnen Reaktionskomponenten auf, und prüft, wie gut die experimentell erhaltenen Konzentrations-Zeit-Funktionen durch diese Gleichungen beschrieben werden. Dabei werden die Konzentrationen häufig aus den UV-VIS-Spektren berechnet. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn die Extinktionskoeffizienten sämtlicher Komponenten bekannt sind. Da diese auch in günstigsten Fällen nur auf 1 % genau bestimmbar sind, gehen in die Auswertung der Differentialgleichungen beträchtliche Fehler ein. Zudem benötigt man oft noch die Konzentrationen nach unendlicher Bestrahlungszeit, die meistens nur recht ungenau oder nur durch Extrapolation bekannt sind. Dadurch wird die Signifikanz der Aussagen zusätzlich beeinträchtigt.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, wie man die Kinetik einer Photoreaktion anhand der direkten Meßgrößen -- hier der Extinktions-Zeit-Funktion -- ohne Kenntnis der Endkonzentrationen untersuchen kann. Die Leistungsfähigkeit der "formalen Integration"[1] wird an einer besonders einfachen Modellreaktion, nämlich der Photoisomerisation, demonstriert.

II. E-, ED- UND EDQ-DIAGRAMME [2)]

Bevor man sinnvoll Konzentrations-Zeit-Differentialgleichungen für eine Photoreaktion aufstellen und untersuchen kann, muß man zunächst feststellen, aus wieviel linear unabhängigen[2)] Teilreaktionen diese zusammengesetzt ist. Dies ist mit Hilfe der Extinktions-, Extinktionsdifferenzen- und Extinktionsdifferenzenquotienten-Diagramme (E-, ED- und EDQ-Diagramme) möglich. Im folgenden sollen die Grundlagen und Ergebnisse der von H.MAUSER[2)] entwickelten Theorie zusammengefaßt werden.

1. Theorie

Die Änderung der Extinktion während der Reaktion kann dargestellt werden durch

$$\Delta E_\alpha(t) = \sum_{k=1}^{r} q_{\alpha k}\, \lambda_k(t) \qquad (1)$$

mit

$$q_{\alpha k} = \sum_{i=1}^{n} \nu_{ki}\, \varepsilon_{\alpha i} \qquad (1a)\ .$$

+)

E_α = Extinktion bei der Wellenlänge α
α = Wellenlängenindex
r = Anzahl der Teilreaktionen
n = Anzahl der Reaktionskomponenten
λ_k = Reaktionslaufzahl für die k-te Teilreaktion
ν_{ki} = stöchiometrische Koeffizienten
$\varepsilon_{\alpha i}$ = Extinktionskoeffizienten

+) Im allgemeinen geht noch die Schichtdicke d ein:

$$q_{\alpha k} = d \sum_{i=1}^{n} \nu_{ki}\, \varepsilon_{\alpha i}$$

Da jedoch in der vorliegenden Arbeit stets mit Küvetten der Schichtdicke d = 1 cm gearbeitet wurde, wird der Faktor d nicht besonders aufgeführt.

Sei $s \leq r$ die Anzahl der linear unabhängigen[2] Teilreaktionen, so läßt sich die obige Gleichung vereinfachen zu:

$$\Delta E_\alpha(t) = \sum_{k=1}^{s} Q_{\alpha k} L_k \qquad (2),$$

wobei die $Q_{\alpha k}$ bzw. L_k Linearkombinationen der $q_{\alpha k}$ bzw. λ_k sind.

Besteht insbesondere eine Reaktion nur aus einer linear unabhängigen Teilreaktion, so gilt:

$$\Delta E_\alpha(t) = Q_{\alpha i} L_1 \qquad (3)$$

und bei zwei verschiedenen Wellenlängen

$$\Delta E_1 = Q_{11} L_1 \qquad (4a)$$

$$\Delta E_2 = Q_{21} L_1 \qquad (4b).$$

Daraus erhält man durch Division

$$\Delta E_1 = \frac{Q_{11}}{Q_{21}} \Delta E_2 \qquad (5).$$

Trägt man somit ΔE_1 gegen ΔE_2 für verschiedene Bestrahlungszeiten auf, so erhält man eine Nullpunktsgerade mit der Steigung Q_{11}/Q_{21}. Mit Hilfe dieser sogenannten ED-Diagramme, die möglichst für mehrere Wellenlängen des Spektrums aufgezeichnet werden, kann man also feststellen, ob nur eine linear unabhängige Teilreaktion abläuft.

Gleichung (5) kann man auch umformen zu

$$\frac{E_1 - E_{1o}}{E_2 - E_{2o}} = \frac{Q_{11}}{Q_{21}} \qquad (6).$$

$E_{\alpha o}$ = Anfangsextinktion bei λ_α

Daraus folgt weiter

$$E_1 = \frac{Q_{11}}{Q_{21}} \cdot E_2 + \left(E_{1o} - \frac{Q_{11}}{Q_{21}} \cdot E_{2o}\right) \qquad (7) .$$

Trägt man also E_1 gegen E_2 auf (E-Diagramm), so erhält man ebenso wie im ED-Diagramm eine Gerade mit der Steigung Q_{11}/Q_{21}. Die Verschiebung der Geraden ist jedoch $(E_{1o} - E_{2o}Q_{11}/Q_{21})$, und diese hängt im Gegensatz zur Steigung von der Gesamtkonzentration ab. Der Vorteil dieser Auftragungsart gegenüber den ED-Diagrammen ist, daß Fehler der Anfangsextinktionen E_{1o} und E_{2o} nicht mehr in jeden Diagrammpunkt eingehen.

Für zwei linear unabhängige Teilreaktionen erhält man

$$\Delta E_\alpha = Q_{\alpha 1} L_1 + Q_{\alpha 2} L_2 \qquad (8) ,$$

und man benötigt nun zur Eliminierung von L_1 und L_2 die Extinktionsdifferenzen bei insgesamt drei Wellenlängen:

$$\Delta E_1 = a \Delta E_2 + b \Delta E_3 \qquad (9) ,$$

wobei a und b nur Funktionen der $Q_{\alpha i}$ sind, d.h. a und b sind wellenlängen-, aber nicht zeitabhängig. Gleichung (9) läßt sich durch Division umformen zu

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_3} = a \cdot \frac{\Delta E_2}{\Delta E_3} + b \qquad (10) .$$

Trägt man demzufolge $\Delta E_1/\Delta E_3$ gegen $\Delta E_2/\Delta E_3$ auf (EDQ-Diagramm), so erhält man bei genau zwei linear unabhängigen Teilreaktionen eine Gerade.

Die zeitliche Änderung der Reaktionslaufzahl λ_k ist für eine Dunkelreaktion gegeben durch

$$\dot{\lambda}_k = \frac{d\lambda_k}{dt} = k_k \prod_{i=1}^{n'} c_i^{|N_{ki}|} \qquad (11) ,$$

wobei nur über diejenigen Konzentrationen multipliziert werden darf, für die $\nu_{ki} < 0$ ist. k_k ist die Geschwindigkeitskonstante für die k-te Teilreaktion. Bei einer Photoreaktion gilt für den Primärakt:

$$\dot{\lambda}_k = I_{AbsA} \qquad (12) .$$

I_{AbsA} ist die vom Stoff A absorbierte Lichtintensität pro Volumeneinheit.

Die Konzentrationsänderung des i-ten Reaktionspartners ist

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{r} \nu_{ki} \dot{\lambda}_k \qquad (13) .$$

Zusammen mit (11) und (12) erhält man daraus die Konzentrations-Zeit-Differentialgleichung.

Die obigen Gleichungen lassen sich leicht Schema 1 entnehmen.

	A_1	A_2	.....	A_n	
λ_1	ν_{11}	ν_{12}	.....	ν_{1n}	$\dot{\lambda}_1$
λ_2	ν_{21}	ν_{22}	.....	ν_{2n}	$\dot{\lambda}_2$
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮
λ_r	ν_{r1}	ν_{r2}	.....	ν_{rn}	$\dot{\lambda}_r$

Schema 1

2. Anwendung auf die Photoisomerisation

Für die Entwicklung einer neuen Methode der kinetischen Analyse ist es sinnvoll, eine möglichst einfache Modellreaktion zu wählen. Es stellte sich heraus, daß die Photoisomerisation eine der wenigen bisher bekannten Photoreaktionen mit Beispielen ist, bei denen nur eine linear unabhängige Teilreaktion berücksichtigt werden muß. Im folgenden soll deswegen die Photoisomerisation näher behandelt werden.

Für eine Photoisomerisation mit überlagerter Dunkelisomerisation erhält man Schema 2

	A	B
$A \xrightarrow{h\nu} B$	-1	1
$B \xrightarrow{h\nu} A$	1	-1
$A \longrightarrow B$	-1	1
$B \longrightarrow A$	1	-1

Schema 2

und kann daraus die folgenden Gleichungen entnehmen.

$$\Delta E_1 = q_{11}\lambda_1 + q_{12}\lambda_2 + q_{13}\lambda_3 + q_{14}\lambda_4 \qquad (14)$$

$$\begin{aligned} q_{11} &= -\varepsilon_{1A} + \varepsilon_{1B} \\ q_{12} &= \varepsilon_{1A} - \varepsilon_{1B} \\ q_{13} &= -\varepsilon_{1A} + \varepsilon_{1B} \\ q_{14} &= \varepsilon_{1A} - \varepsilon_{1B} \end{aligned} \qquad q_{11} = -q_{12} = q_{13} = -q_{14} \qquad (15)$$

Gleichung (14) ergibt mit (15)

$$\Delta E_1 = q_{11}\cdot(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4) = q_{11}\cdot L_1 \qquad (16)\ .$$

Die Gleichung für die Gerade im ED-Diagramm lautet daher

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{q_{11}}{q_{21}} = \frac{\varepsilon_{1A}-\varepsilon_{1B}}{\varepsilon_{2A}-\varepsilon_{2B}} = \text{const.} \qquad (17)\ .$$

Trägt man ΔE_1 gegen ΔE_2 für verschiedene Zeitpunkte auf, so ergibt sich bei einer Photoisomerisation ohne Nebenreaktion eine Nullpunktsgerade, deren Steigung aus den Extinktionskoeffizienten der Isomeren berechnet werden kann.

Mit Hilfe des ED-Diagramms kann man also feststellen, ob eine reine Isomerisation ohne Nebenreaktionen vorliegt. -- In einem solchen Fall treten auch isosbestische Punkte auf, sofern für einzelne Wellenlängen die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\Delta E_\alpha = q_{\alpha 1} \cdot L_1 = 0 \qquad (18)\ .$$

Da die Reaktionslaufzahlen λ_k und damit auch L_1 nach Voraussetzung $\neq 0$ sind, folgt daraus direkt als Bedingung für den isosbestischen Punkt:

$$q_{\alpha 1} = -\varepsilon_{\alpha A} + \varepsilon_{\alpha B} = 0 \qquad (19)$$

oder

$$\varepsilon_{\alpha A} = \varepsilon_{\alpha B} = \varepsilon_i \qquad (19a)\ .$$

Die Wellenlänge, für die diese Bedingung erfüllt ist, kann nun z.B. so weit im UV-Bereich liegen, daß sie spektroskopisch nur noch schwer zu erfassen ist. Hinzu kommt, daß bei einem isosbestischen Punkt im sichtbaren Spektralbereich ohne weiteres ein Nebenprodukt entstehen kann, welches lediglich im UV-Bereich absorbiert. Außerdem sind kleine Abweichungen von isosbestischen Punkten oft kaum wahrzunehmen (quasiisosbestische Punkte), wogegen in solchen Fällen die Abweichungen von den Geraden im E- oder ED-Diagramm -- noch dazu bei mehreren Wellenlängenkombinationen über den gesamten UV- und sichtbaren Bereich -- sehr gut zu erkennen sind.

Die Geraden im E- oder ED-Diagramm sind also für eine einheitliche Reaktion wesentlich signifikanter als isosbestische Punkte.

Ist der Isomerisation eine Reaktion des Isomeren B überlagert, so erhält man z.B. Schema 3

	A	B	C
A $\xrightarrow{h\nu}$ B	-1	1	
B $\xrightarrow{h\nu}$ A	1	-1	
A $\longrightarrow$ B	-1	1	
B $\longrightarrow$ A	1	-1	
B $\longrightarrow$ C		-1	1

Schema 3

mit den Beziehungen

$$q_{11} = -q_{12} = q_{13} = -q_{14} = -\varepsilon_{1A} + \varepsilon_{1B}$$
$$q_{15} = -\varepsilon_{1B} + \varepsilon_{1C} \qquad (20)$$

$$\Delta E_1 = q_{11}(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4) + q_{15}\cdot\lambda_5 = q_{11}\cdot L_1 + q_{15}\cdot\lambda_5 \qquad (21)\ .$$

Dies ist eine Reaktion mit zwei linear unabhängigen Teilreaktionen, welche im EDQ-Diagramm eine Gerade ergibt.

Für eine Isomerisation mit anschließender Dimerisation gilt Schema 4

	A	B	D
A $\xrightarrow{h\nu}$ B	-1	1	
B $\xrightarrow{h\nu}$ A	1	-1	
A $\longrightarrow$ B	-1	1	
B $\longrightarrow$ A	1	-1	
2 B $\longrightarrow$ D		-2	1

Schema 4

und demzufolge

$$q_{11} = -q_{12} = q_{13} = -q_{14} = -\varepsilon_{1A} + \varepsilon_{1B}$$
$$q_{15} = -2\varepsilon_{1B} + \varepsilon_{1D} \qquad (22)$$
$$E_1 = q_{11}(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4) + q_{15} \cdot \lambda_5$$

Im EDQ-Diagramm erhält man somit wieder eine Gerade.

Im Falle einer zweifachen Dimerisation erhält man Schema 5

	A	B	D	E
A $\xrightarrow{h\nu}$ B	-1	1		
B $\xrightarrow{h\nu}$ A	1	-1		
A $\longrightarrow$ B	-1	1		
B $\longrightarrow$ A	1	-1		
2 B $\longrightarrow$ D		-2	1	
A+B $\longrightarrow$ E	-1	-1		1

Schema 5

mit

$$q_{11} = -q_{12} = q_{13} = -q_{14} = -\varepsilon_{1A} + \varepsilon_{1B}$$
$$q_{15} = -2\varepsilon_{1B} + \varepsilon_{1D} \qquad (23)$$
$$q_{16} = -\varepsilon_{1A} - \varepsilon_{1B} + \varepsilon_{1E}$$

$$E_1 = q_{11}(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4) + q_{15} \cdot \lambda_5 + q_{16} \cdot \lambda_6$$
$$= q_{11} \cdot L_1 + q_{15} \cdot \lambda_5 + q_{16} \cdot \lambda_6 \qquad (24) .$$

Zur Eliminierung der Reaktionslaufzahlen benötigt man nun die Extinktionsänderung bei drei weiteren Wellenlängen und

erhält auch im EDQ-Diagramm keine Gerade mehr:

$$\Delta E_1 = a \cdot \Delta E_2 + b \cdot \Delta E_3 + c \cdot \Delta E_4 \qquad (25) .$$

a) Azobenzol

Abbildung 1 zeigt das ED-Diagramm für die Photoisomerisation von Azobenzol bei Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda' = 313$ nm[+]. In Tabelle 1 werden die experimentell bestimmten Steigungen m_α der Geraden im ED-Diagramm (Abszisse E') mit den aus den Spektren von cis- und trans-Azobenzol berechneten Werten q_α/q' verglichen. Die Werte stimmen ausgezeichnet überein. Die Photoreaktion des Azobenzols ist somit eine reine Isomerisation.

λ_α [nm]	m_α	q_α/q'
250	-0,322	-0,328
290	0,395	0,396
300	0,692	0,694
310	0,940	0,939
320	1,039	1,038

Tabelle 1: Azobenzol

b) Chalkon = Benzalacetophenon

Abbildung 2 gibt das ED-Diagramm für die Photoisomerisation von Chalkon bei $\lambda' = 313$ nm wieder. Man erkennt deutlich, daß zu Beginn der Reaktion alle Punkte auf Geraden liegen. Nach einer Bestrahlungszeit von drei Minuten bleiben die Extinktionen bis zu einer Stunde praktisch konstant. Dieser "Häufungspunkt" liegt für alle Wellenlängen bei der gleichen Abszisse $E' = 0.822$. Bei längeren Bestrahlungszeiten ändern sich die Extinktionen wieder -- die Geraden biegen ab.

Abbildung 3 zeigt das entsprechende EDQ-Diagramm von Chalkon. Man erhält Geraden, die erst ganz zu Ende der Reaktion abbiegen. Dies kann so gedeutet werden, daß bis zum

---

[+] Mit ' gekennzeichnete Größen beziehen sich stets auf die eingestrahlte Wellenlänge (ε', E', λ' u.s.w.) .

Häufungspunkt das Chalkon fast ausschließlich isomerisiert, bei längerer Bestrahlung jedoch dimerisiert (z.B. nach Schema 4). Das Abbiegen der Geraden im EDQ-Diagramm nach sehr langer Bestrahlung deutet auf eine zwei- oder mehrfache Dimerisation hin (Schema 5). Eine Umlagerung zum isomeren Flaven kann auf Grund von Kernresonanzmessungen[+)] während der Bestrahlung ausgeschlossen werden. Der bei τ = 6,4 ppm auftretende Quadruplett-Peak ist einem dimeren Chalkon zuzuordnen.

λ_α [nm]	m_α	q_α/q'
240	-0,461	-0,438
250	-0,488	-0,480
290	0,622	0,636
310	1,000	1,002
320	0,912	0,898
340	0,270	0,254

Tabelle 2: Chalkon

In Tabelle 2 werden die Steigungen der Anfangsgeraden im ED-Diagramm mit den aus den Extinktionskoeffizienten von cis- und trans-Chalkon ermittelten q_α/q'-Werten verglichen. Hier stimmen die Werte nicht ganz so gut überein, da die Spektren -- insbesondere die der cis-Form -- mit größeren Fehlern behaftet sind (vgl. experimenteller Teil).

+) Herrn Dr.H.Kessler, Chemisches Institut der Universität Tübingen, danke ich für die Deutung der Kernresonanzspektren.

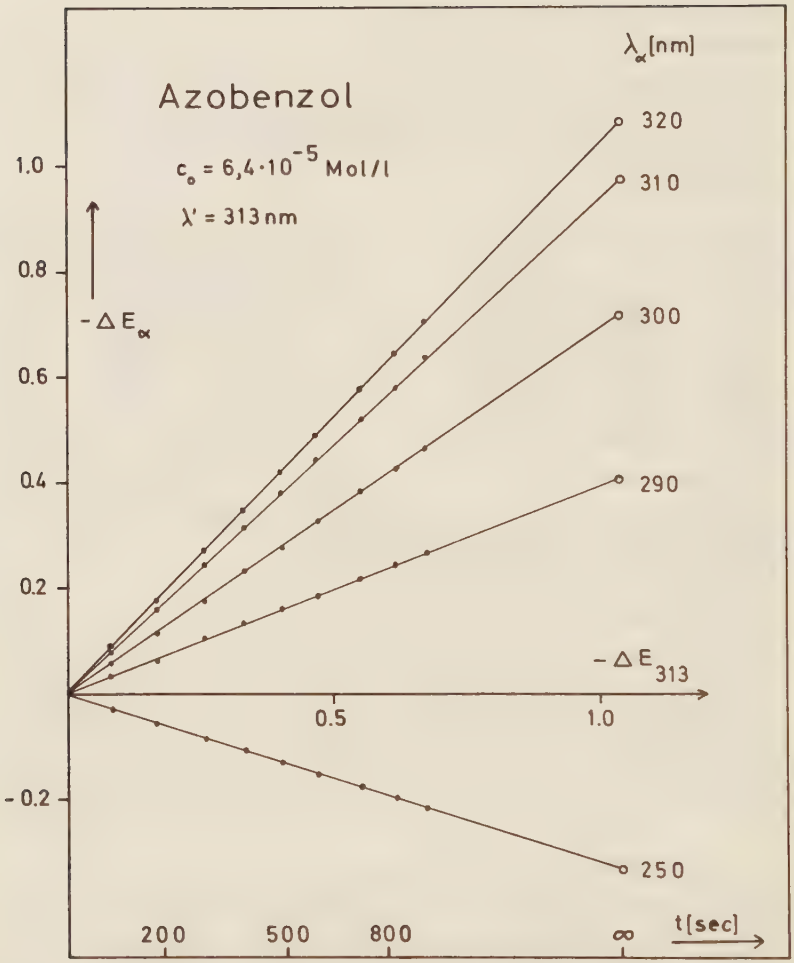


Abbildung 1: ED-Diagramm von Azobenzol

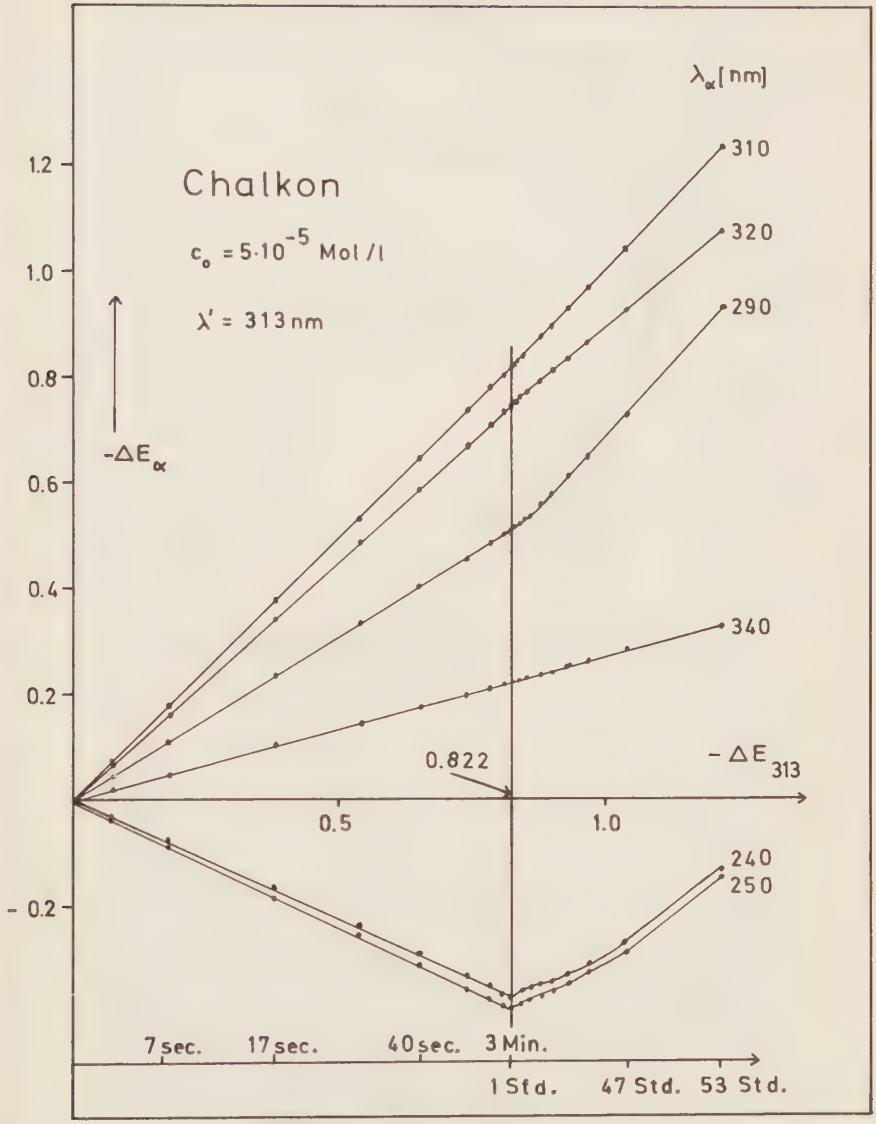


Abbildung 2: ED-Diagramm von Chalkon

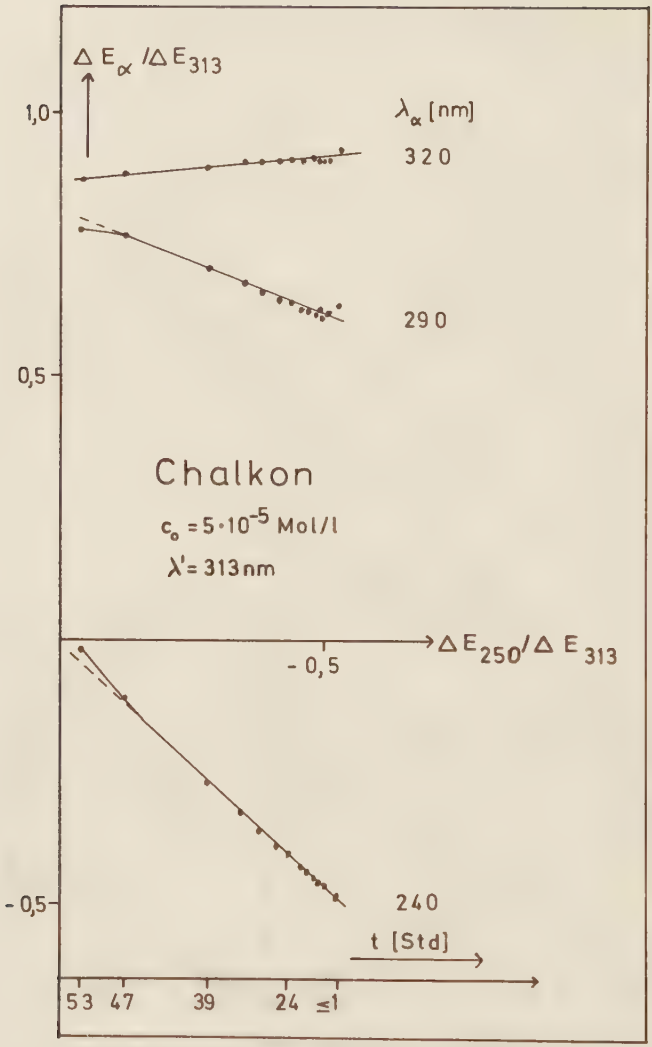


Abbildung 3: EDQ-Diagramm von Chalkon

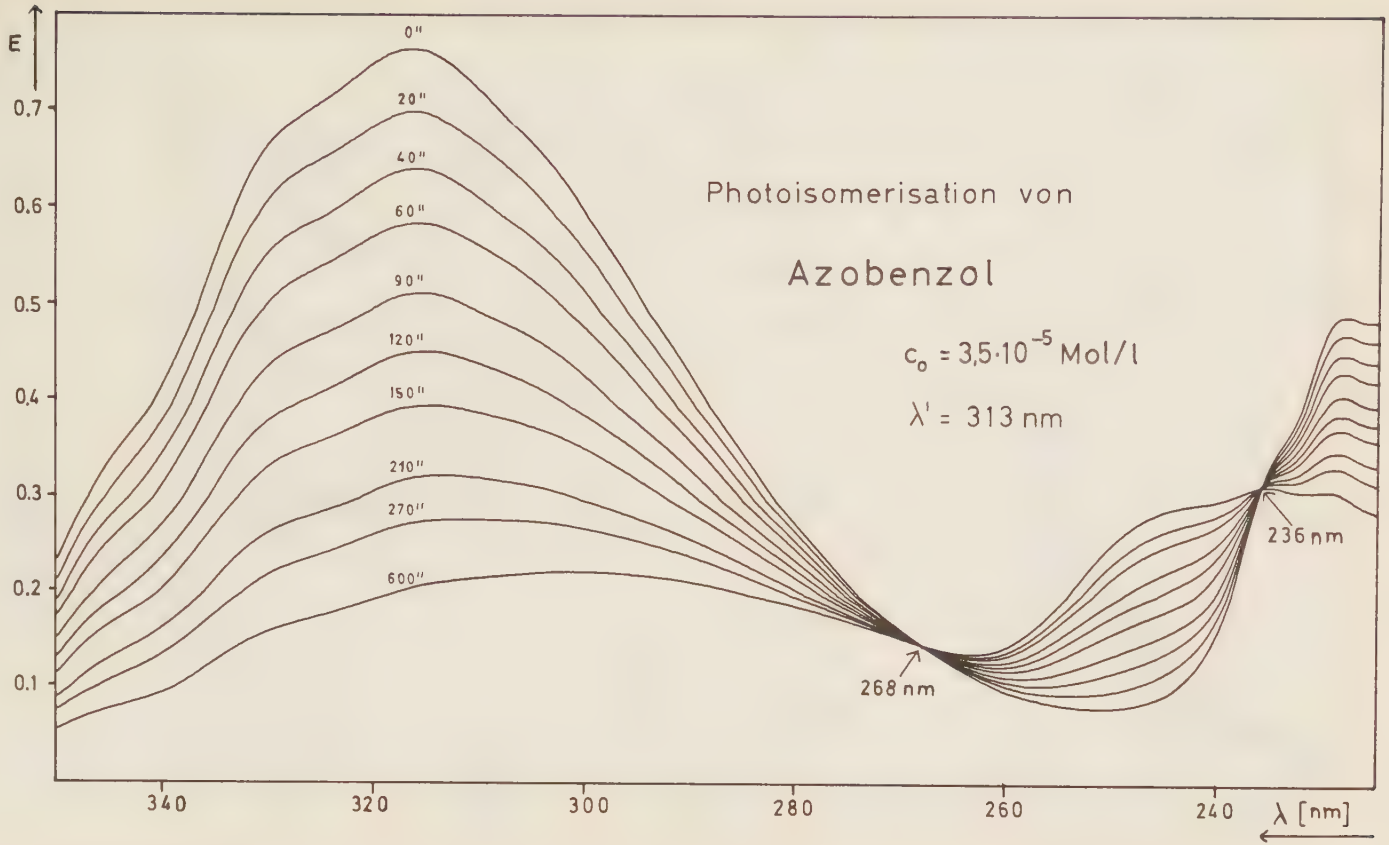

E
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0"
20"
40"
60"
90"
120"
150"
210"
270"
600"
Photoisomerisation von
Azobenzol
$c_o = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
$\lambda' = 313$ nm
268 nm
236 nm
340
320
300
280
260
240
λ [nm]

Abbildung 4

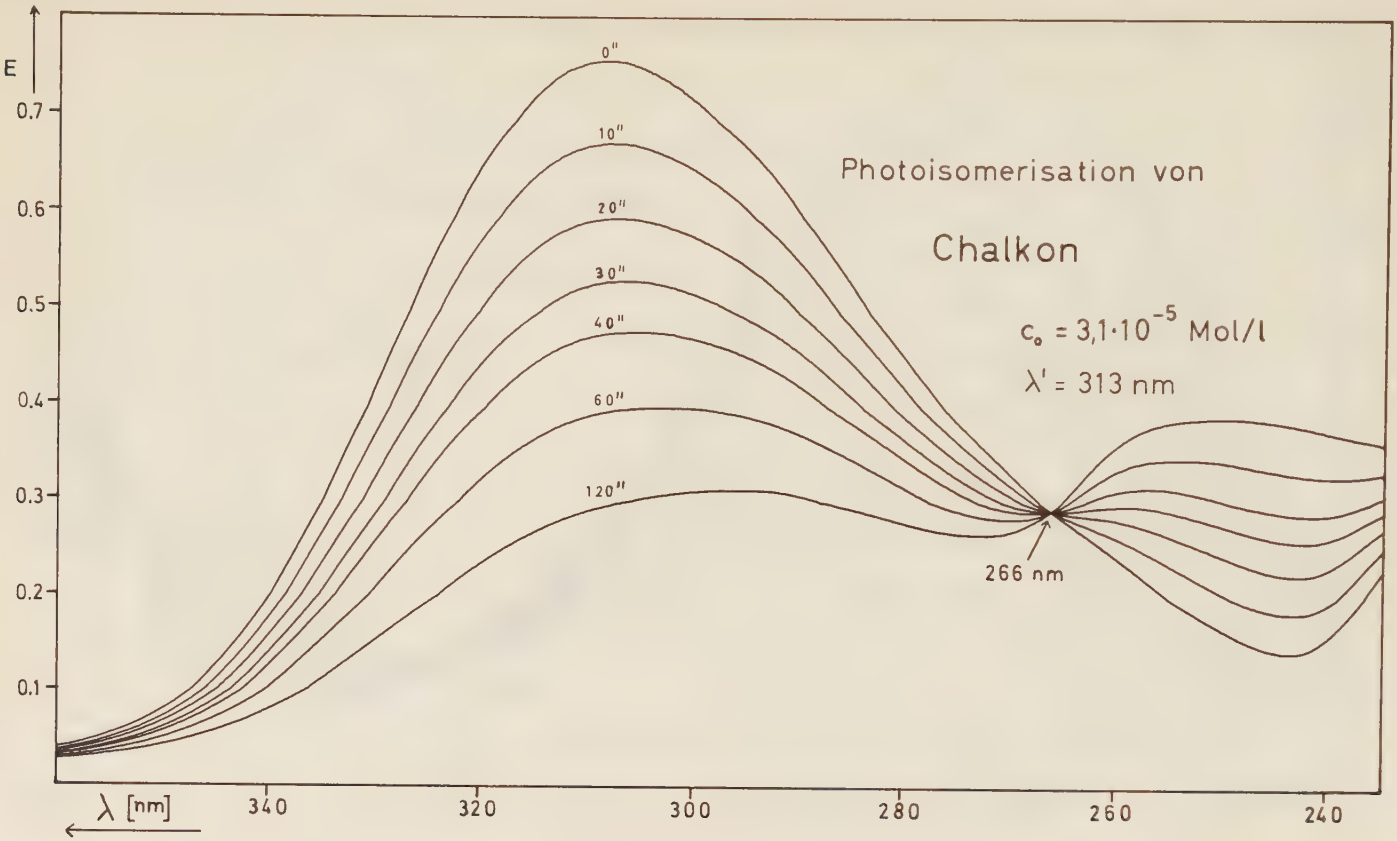

E
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0"
10"
20"
30"
40"
60"
120"
Photoisomerisation von
Chalkon
$c_o = 3{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
$\lambda' = 313$ nm
266 nm
λ [nm]
340
320
300
280
260
240

Abbildung 5

III. EINFACHE PHOTOISOMERISATION

1. Konzentrations-Zeit-Abhängigkeit

Azobenzol und Chalkon sind also nach den ED-Diagrammen in Teil II geeignete Modellsubstanzen. Die Änderung ihrer Spektren als Funktion der Bestrahlungszeit ist in Abbildung 4 und 5 dargestellt.

Nach Untersuchungen der Arbeitskreise von E.FISCHER[3)4)], G.ZIMMERMAN[5)], P.BIRNBAUM[6)] und G.S.HAMMOND[7)] sollte die

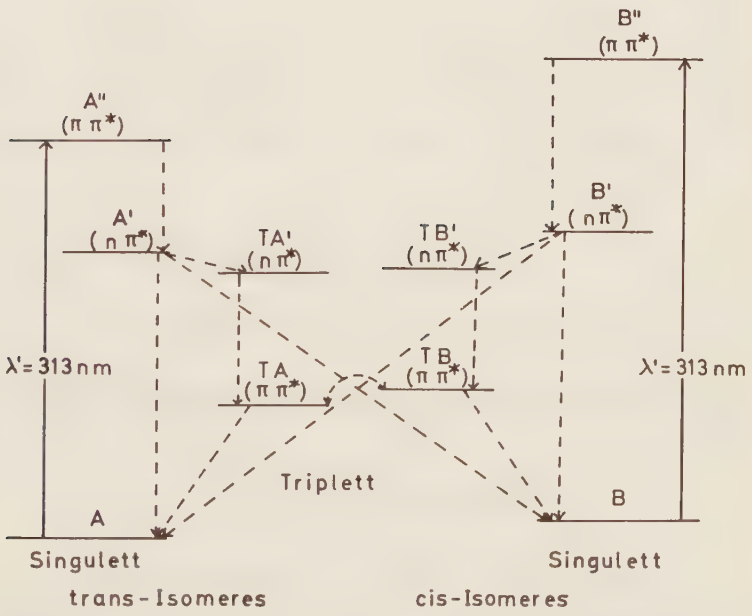


Abbildung 6: Jablonski-Termschema

Isomerisation von Azobenzol und Stilben über mindestens einen Triplettzustand verlaufen. Der Reaktionsmechanismus der cis-trans-Isomerisation von Chalkon wurde bisher noch nicht diskutiert, dürfte aber analog zum Stilben verlaufen. Nach neuesten Untersuchungen von J.SALTIEL[8] an Stilben ist eine direkte Isomerisation aus dem ersten angeregten Singulettzustand jedoch nicht auszuschließen. In Abbildung 6 wird für Azobenzol das in der neueren Literatur[3)4)5)9)] angegebene Jablonski-Termschema für die Photoisomerisation bei $\lambda' = 313$ nm vereinfacht dargestellt. Da die Dunkelreaktion bei Azobenzol und Chalkon gegenüber der Photoisomerisation vernachlässigt werden kann ($k < 3 \cdot 10^{-2}$ Std.$^{-1}$), ergibt sich aus dem Jablonski-Termschema folgender Reaktionsmechanismus:

$$
\begin{array}{lll}
A \xrightarrow{h\nu} A'' & & B \xrightarrow{h\nu} B'' \\
A'' \longrightarrow A' & & B'' \longrightarrow B' \\
A' \longrightarrow A & & B' \longrightarrow B \\
A' \longrightarrow B & & B' \longrightarrow A \\
A' \longrightarrow TA' & & B' \longrightarrow TB' \\
TA' \longrightarrow TA & & TB' \longrightarrow TB
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
TA \longrightarrow TB \\
TB \longrightarrow TA
\end{array}
$$

$$
TA \longrightarrow A \qquad\qquad TB \longrightarrow B
$$

Daraus erhält man folgende Konzentrations-Zeit-Differentialgleichung[+)]

$$\frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} (a \cdot c_A + b) \qquad (26)$$

[+)] Sämtliche Formeln werden im Anhang 1. hergeleitet.

mit

$$a = -(\varphi_A^A \varepsilon_A' + \varphi_A^B \varepsilon_B') \qquad (26a)$$

$$b = \varphi_A^B \, \varepsilon_B' \, c_o \qquad (26b) .$$

$\varepsilon_A', \varepsilon_B'$ = Extinktionskoeffizienten der Isomeren bei der eingestrahlten Wellenlänge.

E' = Extinktion bei der eingestrahlten Wellenlänge

I_o = eingestrahlte Intensität des monochromatischen Lichtes pro Volumeneinheit

φ_A^A, φ_A^B = partielle Quantenausbeuten[10] in Bezug auf die Änderung der Konzentration des Isomeren A durch die Absorption von A bzw. B

$c_o = c_A + c_B$ = Gesamtkonzentration der Isomeren

Da beide Isomere absorbieren, ist die Umlagerung nicht vollständig, sondern man erreicht nach einer gewissen Zeit einen photostationären Zustand, welcher durch die Bedingung $dc_A/dt = 0$ charakterisiert ist. Aus Gleichung (26) folgt damit sofort für die photostationäre Konzentration $c_{A\infty}$

$$c_{A\infty} = -b/a \qquad (27) .$$

Gleichung (26) läßt sich nun umformen zu

$$\frac{dc_A}{dt} = a \cdot I_o \cdot \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot (c_A - c_{A\infty}) \qquad (28) .$$

Eine integrierte Form dieser Gleichung ist

$$\ln \frac{c_A - c_{A\infty}}{c_{Ao} - c_{A\infty}} = a \cdot I_o \cdot \int_o^t \frac{1-10^{-E'}}{E'} \, dt \qquad (29) .$$

c_{Ao} = Konzentration des Isomeren A zum Zeitpunkt $t = 0$

S.MALKIN und E.FISCHER[3] benutzten diese Gleichungen, um die Kinetik der Photoisomerisation von Azobenzol zu untersuchen

und um die Konstante a zu bestimmen. Nach (28) trugen sie $\frac{dc_A}{dt} \cdot \frac{E'}{1-10^{-E'}}$ gegen c_A auf und erhielten a aus der Steigung der so erhaltenen Geraden. Da die Ableitung dc_A/dt graphisch bestimmt wurde, dürfte die Streuung der Diagrammpunkte verhältnismäßig groß sein. Andererseits trugen sie nach (29) $\log(c_A - c_{A\infty})$ gegen $\int_0^t (1-10^{-E'})/E'dt$ auf und erhielten aus der Steigung dieser Geraden wiederum die Konstante a. Hierbei gehen Fehler der experimentell erhaltenen photostationären Konzentration $c_{A\infty}$ in den Verlauf der Geraden ein (vgl. Seite 26).

G.ZIMMERMAN, L.-Y.CHOW und U.-J.PAIK[5] verwendeten Gleichung (26) in einer abgewandelten Integralform:

$$\mathcal{F}(c_A - c_{A\infty}) = \int \frac{E'}{1-10^{-E'}} \cdot \frac{1}{c_A - c_{A\infty}} d(c_A - c_{A\infty}) = -a \cdot I_o \cdot t + \text{const.} \qquad (30)\ .$$

Dabei wurde das Integral durch Reihenentwicklung angenähert. Auch hier mußte $c_{A\infty}$ bekannt sein.

Der wesentliche Nachteil aller drei Methoden ist, daß die Extinktionskoeffizienten der Isomeren bekannt sein müssen, um c_A aus den Spektren zu berechnen. Da die Extinktionskoeffizienten auch in günstigen Fällen nur auf 1% genau bestimmbar sind, ist die Genauigkeit der Auswertung der obigen Gleichungen sehr beschränkt, die Fehlerschranke für die Konstante a ist entsprechend groß. Aus diesem Grunde soll versucht werden, die Extinktions-Meßwerte direkt auszuwerten.

2. Extinktions-Zeit-Abhängigkeit

Nach dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Extinktion des Isomeren-Gemisches gegeben durch

$$E_\alpha = \varepsilon_A c_A + \varepsilon_B c_B \quad ^{+)} \qquad (31)\ .$$

Da lediglich eine cis-trans-Isomerisation stattfindet, gilt weiter:

$$c_A + c_B = c_o \qquad (32)$$

und damit

$$E_\alpha = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)\cdot c_A + \varepsilon_B c_o \qquad (33)$$

bzw.

$$E_\alpha = q_\alpha c_A + p_\alpha \qquad (34)$$

mit

$$q_\alpha = \varepsilon_A - \varepsilon_B \qquad (34a)$$

$$p_\alpha = \varepsilon_B c_o \qquad (34b)\ .$$

Damit läßt sich Gleichung (26) umformen zu

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'}\,(x_1 + x_2 E_\alpha) \qquad (35)$$

mit

$$x_1 = (bq_\alpha - ap_\alpha)\cdot I_o \qquad (35a)$$

$$x_2 = a\cdot I_o \qquad (35b)\ .$$

(35) ist die Grundgleichung für die weiteren Untersuchungen, da sie nur die direkt meßbaren Funktionen E_α und E' enthält. Diese Differentialgleichung soll zunächst mit Hilfe der photostationären Extinktionen geprüft werden.

+) ε_A, ε_B sind abgekürzte Schreibweisen von $\varepsilon_{\alpha A}$, $\varepsilon_{\alpha B}$. Die Schichtdicke d = 1 cm wird wiederum nicht als Faktor aufgeführt.

3. Der photostationäre Zustand und das Verhältnis der Quantenausbeuten

Die Extinktion im photostationären Zustand ($dc_A/dt=0$) ist nach Gleichung (35) gegeben durch

$$E_{\alpha\infty} = - x_1/x_2 = - \frac{b}{a} q_\alpha + p_\alpha \qquad (36)$$.

$E_{\alpha\infty}$ ist eine lineare Funktion der Gesamtkonzentration c_o. Da diese aber nicht genau bestimmt werden kann, verwendet man besser die Extinktion E_i am isosbestischen Punkt:

$$E_{\alpha\infty} = M_\alpha \cdot E_i \qquad (37)$$

mit

$$M_\alpha = \frac{\varepsilon_A \varepsilon'_B \varphi_A^B + \varepsilon_B \varepsilon'_A \varphi_A^A}{\varepsilon'_A \varphi_A^A + \varepsilon'_B \varphi_A^B} \cdot \frac{1}{\varepsilon_i} \qquad (37a)$$

ε_i = Extinktionskoeffizient am isosbestischen Punkt

Diese Beziehung kann man prüfen, indem man $E_{\alpha\infty}$ gegen E_i für verschiedene Konzentrationen c_o aufträgt, wobei man Geraden mit der Steigung M_α erhält. Abbildung 7 zeigt ein solches Diagramm von Azobenzol für einige Wellenlängen in einem Konzentrationsbereich von $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (λ' = 313 nm, λ_i = 268,2 nm). Für Azobenzol und Chalkon erhält man bei sämtlichen beobachteten Wellenlängen im $E_{\alpha\infty}$-E_i-Diagramm einwandfreie Geraden, deren Steigungen in Tabelle 3 bzw. 4 zu finden sind.

Mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten der Isomeren läßt sich aus den Steigungen M_α das Verhältnis der Quantenausbeuten berechnen:

$$\frac{\varphi_A^A}{\varphi_A^B} = - \frac{\varepsilon_A/\varepsilon'_A - M_\alpha/M'}{\varepsilon_B/\varepsilon'_B - M_\alpha/M'} \qquad (38)$$

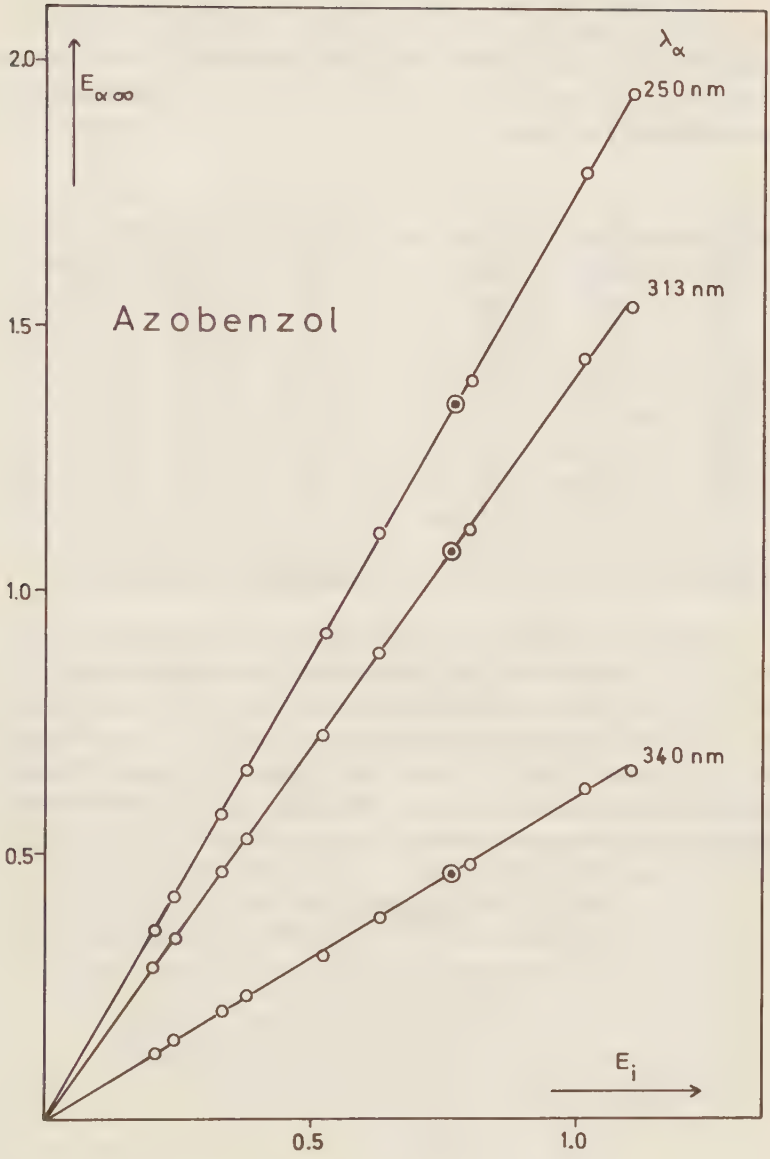

λ_α
$E_{\alpha\infty}$
250 nm
313 nm
340 nm
Azobenzol
2.0
1.5
1.0
0.5
0.5
1.0
E_i

Abbildung 7

Natürlich kann man diesen Quotienten auch aus den Konzentrationen $c_{A\infty}$ und $c_{B\infty}$ berechnen, die man zuvor aus dem photostationären Spektrum ermittelt hat. Mit Hilfe von Gleichung (38) kann man jedoch für jede Beobachtungswellenlänge getrennt φ_A^A/φ_A^B berechnen und kann so leichter systematische Abweichungen erkennen.

λ_α [nm]	M_α	φ_A^A/φ_A^B
250	1,755	0,346
260	0,989	0,346
270	1,041	0,346
280	1,282	0,346
290	1,437	0,346
300	1,495	0,351
310	1,435	0,348
313	1,410	-
320	1,278	0,348
330	1,030	0,344
340	0,605	0,349
350	0,319	0,343

Tabelle 3: Azobenzol

λ_α [nm]	M_α	φ_A^A/φ_A^B
240	1,350	1,53
250	1,385	1,49
260	1,259	1,53
270	0,912	1,51
280	0,916	1,43
290	0,996	1,39
300	0,991	1,27
310	0,910	0,84
313	0,869	-
320	0,723	1,53
330	0,465	0,77
340	0,238	1,23
350	0,112	2,31

Tabelle 4: Chalkon

In Tabelle 3 findet man für Azobenzol das nach Gleichung (38) berechnete Verhältnis der Quantenausbeuten. Man erkennt, daß dieses keinen systematischen Gang in Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge zeigt. Die Streuung ist überraschend gering, wenn man bedenkt, daß die Meßwerte selbst Fehler von mindestens 1 % haben. Die Standardabweichung des Mittelwertes liegt unter 0,1 %.

$$\varphi_A^A/\varphi_A^B = \varphi_{trans}/\varphi_{cis} = 0{,}347$$

Azobenzol in Methanol bei 20°C und $\lambda' = 313$ nm

Im Vergleich dazu die entsprechenden Werte von

MALKIN-FISCHER[3] $\varphi_{trans}/\varphi_{cis} \approx 0{,}32$ bei 20°C in Isooctan, Isopentan und Methylcyclohexan

ZIMMERMAN et al.[5] $\varphi_{trans}/\varphi_{cis} \approx 0{,}27$ bei 25°C in Isooctan

Die äußerst geringe Streuung des Quotienten der Quantenausbeuten bestärkt die Annahme, daß die Ausgangs-Differentialgleichung (35) die Meßwerte gut beschreibt.

In Abbildung 7 (◉) sind auch die photostationären Extinktionen eingetragen, die mit Hilfe einer um den Faktor fünf geschwächten Intensität gewonnen wurden. Diese Meßpunkte liegen ebenfalls auf den entsprechenden Geraden. Dies ist ein Beweis dafür, daß bei den verwendeten Lichtintensitäten die Dunkelreaktion $B \xrightarrow{k} A$ vernachlässigt werden darf. Wäre dies nicht der Fall, so müßte das photostationäre Spektrum von der eingestrahlten Intensität abhängen, denn nach

$$E_{\alpha\infty} = q_\alpha \cdot \frac{k \cdot c_o + b \cdot I_o \cdot \frac{1-10^{-E'}}{E'}}{k - a \cdot I_o \cdot \frac{1-10^{-E'}}{E'}} + p_\alpha \qquad (39)$$

ist dann $E_{\alpha\infty}$ eine nicht lineare Funktion von I_o.

Auch für Chalkon (λ_i = 266,3 nm) wurde versucht, das Verhältnis der Quantenausbeuten zu bestimmen (Tabelle 4). Der Quotient φ_A^A/φ_A^B streut jedoch stark, wenn auch unsystematisch. Dies liegt daran, daß die Spektren der Isomeren nur recht ungenau bekannt sind.

$$\varphi_{trans}/\varphi_{cis} \approx 1{,}4$$

in Methanol bei 20°C und λ' = 313 nm

4. Die "formale Integration"[1)]

Es soll nun versucht werden, Gleichung (35)

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'}(x_1+x_2E_\alpha) = x_1\frac{1-10^{-E'}}{E'} + x_2\frac{1-10^{-E'}}{E'}E_\alpha \qquad (35)$$

für verschiedene Bestrahlungszeiten zu untersuchen und die Konstanten x_1 und x_2 zu bestimmen.

Es liegt nahe, die Methoden von E.FISCHER[3)] und G.ZIMMERMAN[5)] auf die Extinktions-Zeit-Differentialgleichung zu übertragen. Diese läßt sich nämlich umformen zu

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = x_2\frac{1-10^{-E'}}{E'}(E_\alpha - E_{\alpha\infty}) \qquad (40)$$

a) in Anlehnung an MALKIN-FISCHER[3)]:

$$\ln\frac{E_\alpha - E_{\alpha\infty}}{E_{\alpha o} - E_{\alpha\infty}} = x_2\int_o^t \frac{1-10^{-E'}}{E'}\,dt \qquad (41)$$

b) in Anlehnung an G.ZIMMERMAN et al.[5)]:

$$\mathcal{J} = \int_{E_{\alpha o}}^{E_\alpha} \frac{E'}{1-10^{-E'}} \cdot \frac{1}{E_\alpha - E_{\alpha\infty}}\,d(E_\alpha - E_{\alpha\infty}) = x_2 \cdot I_o \cdot t \qquad (42)$$

In Abbildung 8 sind beide Methoden für einen Versuch mit Azobenzol graphisch dargestellt. Dabei wurde einmal der experimentell bestimmte Wert $E_{\alpha\infty} = 0.393$ und dann ein um 5 % davon abweichender Wert $E_{\alpha\infty} = 0.413$ eingesetzt. Man erkennt deutlich, daß auch falsche $E_{\alpha\infty}$-Werte bei beiden Methoden einwandfreie Geraden ergeben, deren Steigung von $E_{\alpha\infty}$ abhängt. Beide Methoden sind also durch die photostationäre Extinktion mit erheblichen systematischen Fehlern behaftet. Es ist deswegen sinnvoll, eine Methode zu entwickeln, bei der $E_{\alpha\infty}$ nicht bekannt sein muß.

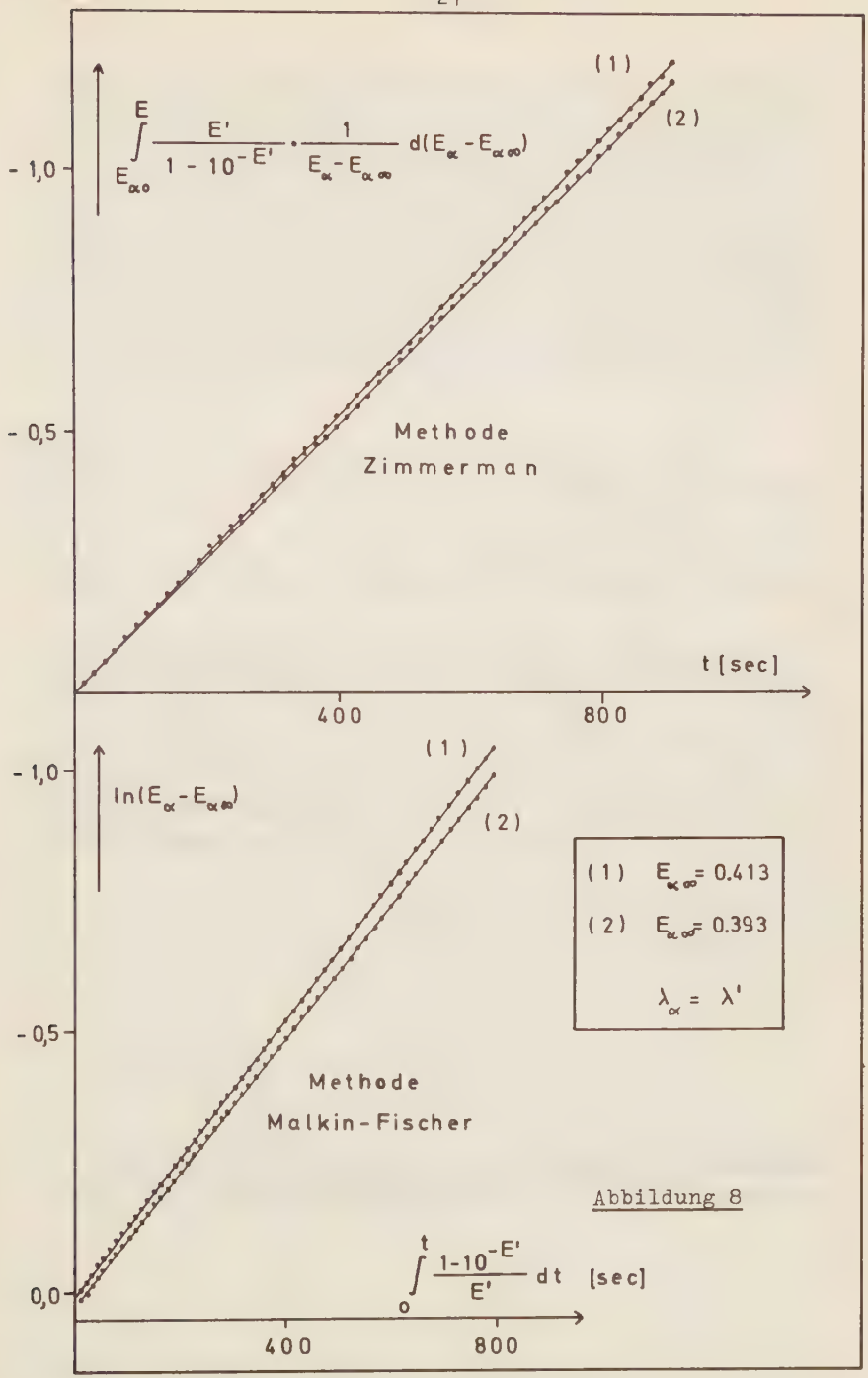

(1)
(2)
$\int_{E_{\alpha 0}}^{E} \frac{E'}{1-10^{-E'}} \cdot \frac{1}{E_\alpha - E_{\alpha\infty}} d(E_\alpha - E_{\alpha\infty})$
- 1,0
- 0,5
Methode
Zimmerman
t [sec]
400
800
(1)
(2)
$\ln(E_\alpha - E_{\alpha\infty})$
- 1,0
- 0,5
(1) $E_{\alpha\infty} = 0.413$
(2) $E_{\alpha\infty} = 0.393$
$\lambda_\alpha = \lambda'$
Methode
Malkin-Fischer
0,0
$\int_0^t \frac{1-10^{-E'}}{E'} dt$ [sec]
400
800

Abbildung 8

Als Meßreihe stehen die Extinktionen E_α bei verschiedenen Wellenlängen als Funktion der Bestrahlungszeit zur Verfügung. Es bietet sich an, die Steigung der Funktion $E_\alpha(t)$ für verschiedene Zeitpunkte zu bestimmen. Die graphische Differentiation ist recht ungenau. Deshalb wurde die Ableitung der Funktion mit einer Ausgleichsparabel durch sieben Stützpunkte numerisch bestimmt (Methode 4). Um mit den so gewonnenen Werten dE_α/dt graphisch die Konstanten x_1 und x_2 zu erhalten und die Kinetik zu prüfen, kann man Gleichung (35) z.B. umformen zu

$$\underbrace{\frac{dE_\alpha}{dt} \cdot \frac{E'}{1-10^{-E'}} \cdot \frac{1}{E_\alpha}}_{Y} = x_1 \cdot \underbrace{\frac{1}{E_\alpha}}_{X} + x_2 \qquad (43)\ .$$

Die Gerade $Y=f(X)$ hat die Steigung x_1 und die Verschiebung x_2.

Untersucht man die rechte Seite der Differentialgleichung (35) $\mathcal{F} = \frac{1-10^{-E'}}{E'}(x_1+x_2E_\alpha)$, so findet man, daß $\mathcal{F}$ selbst und auch die Ableitung $\partial\mathcal{F}/\partial E_\alpha$ stetig und beschränkt sind. Damit sind die Voraussetzungen für den Satz von PICARD-LINDELÖF[11] erfüllt, d.h. es existiert genau eine eindeutige Lösung der Differentialgleichung (35), und diese ist gegeben durch:

$$\Delta E_\alpha = E_\alpha(t)-E_\alpha(t') = \int_{t'}^{t} \frac{1-10^{-E'}}{E'}(x_1+x_2E_\alpha)\,dt \qquad (44)$$

$$= x_1 \int_{t'}^{t} \frac{1-10^{-E'}}{E'}\,dt + x_2 \int_{t'}^{t} \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot E_\alpha\,dt$$

Prinzipiell ist diese "formal integrierte" Differentialgleichung lösbar. Da die Reaktionskonstanten x_1 und x_2 je-

doch unbekannt sind, kann man dann nicht prüfen, ob der funktionelle Zusammenhang zwischen den Meßgrößen E_α, E' und t durch die Lösungsfunktion, die x_1 und x_2 enthält, beschrieben wird. Da aber die Funktionen $E_\alpha(t)$ und $E'(t)$ gemessen werden, kann man in Gleichung (35) die Integrale und $\Delta E_\alpha(t)$ bestimmen. Mit den im folgenden beschriebenen Auswertemethoden kann man nun prüfen, ob der funktionelle Zusammenhang der Meßgrößen durch die Gleichung (44) beschrieben wird, und kann zugleich die Reaktionskonstanten x_1 und x_2 bestimmen:

Methode 1a:

Man betrachtet stets zwei aufeinanderfolgende Meßpunkte:

$$\Delta E_\alpha = E_\alpha(t_n) - E_\alpha(t_{n-1}) = x_1 \int_{t_{n-1}}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} dt + x_2 \int_{t_{n-1}}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} E_\alpha \, dt \quad +) \qquad (45)$$

Diese Methode entspricht dem Differentialverfahren nach Gleichung (43), wenn man den Differentialquotienten durch den Differenzenquotienten ersetzt.

Methode 2a: Vorwärtsintegration

Man integriert vom Zeitpunkt t_o der Bestrahlung bis zum Beobachtungszeitpunkt t_n:

$$\Delta E_\alpha = E_\alpha(t_n) - E_\alpha(t_o) = x_1 \int_{t_o}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} dt + x_2 \int_{t_o}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot E_\alpha \, dt \qquad (46)$$

+) Die Integrale werden numerisch nach SIMPSON-LAGRANGE[12] mit vier Stützpunkten bestimmt.

Methode 3'a: Rückwärtsintegration

Man integriert vom Endpunkt der Bestrahlung t_e bis zum Beobachtungszeitpunkt t_n:

$$\Delta E_\alpha = E_\alpha(t_n) - E_\alpha(t_e) = x_1 \int_{t_e}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} dt + x_2 \int_{t_e}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot E_\alpha \, dt \qquad (47)$$

Alle drei Integralgleichungen lassen sich umformen zu

$$\underbrace{\frac{\Delta E_\alpha(t)}{\int \frac{1-10^{-E'}}{E'} E_\alpha dt}}_{Y} = x_1 \cdot \underbrace{\frac{\int \frac{1-10^{-E'}}{E'} dt}{\int \frac{1-10^{-E'}}{E'} E_\alpha dt}}_{X} + x_2 \qquad (48)$$

Die Gerade $Y = x_1 X + x_2$ liefert bei allen drei Methoden wieder die Konstanten x_1 und x_2.

In den Abbildungen 9a,b,c sind für einen Versuch mit Azobenzol die Methoden 1a bis 4 dargestellt. Die Steigungen x_1 der Ausgleichsgeraden stimmen auf 3 % , ihre Verschiebungen x_2 auf 1 % genau überein. Allerdings streuen besonders für die Methode 1a mit den Integrationsgrenzen t_{n-1} und t_n die Diagrammpunkte stark. Die Gerade mit der geringsten Streuung erhält man, indem man die Vorwärts- und Rückwärtsintegration gemeinsam verwendet (Methode 3a).

Man kann die Gleichung (35) aber auch in der Form

$$E' \cdot \frac{dE_\alpha}{dt} = (1-10^{-E'}) \cdot (x_1 + x_2 E_\alpha) \qquad (35')$$

integrieren und erhält analog zu (44)

$$\int_{E_\alpha(t')}^{E_\alpha(t)} E'\,dE_\alpha = x_1 \int_{t'}^{t} (1-10^{-E'})dt + x_2 \int_{t'}^{t} (1-10^{-E'})\cdot E_\alpha\,dt \qquad (49)\ .$$

Wieder kann man die verschiedenen Integrationsgrenzen einsetzen (Methode 1b,2b,3b).

Betrachten wir nun Gleichung (34) für eine beliebige Wellenlänge λ_α und die eingestrahlte Wellenlänge λ':

$$E_\alpha = q_\alpha c_A + p_\alpha$$
$$E' = q' c_A + p' \quad ,$$

so kann man die Extinktion E' aus der Extinktion E_α berechnen:

$$E' = \frac{q'}{q_\alpha}\cdot E_\alpha + \left(p' - p_\alpha \frac{q'}{q_\alpha}\right) \qquad (50)$$

Die Konstanten q'/q_α und $(p'-p_\alpha q'/q_\alpha)$ entnimmt man den E-Diagrammen für die Wellenlängen λ' und λ_α. Damit ergeben sich sieben weitere Auswertemöglichkeiten (Methode 5a,b, 6a,b, 7a,b, 8).

Da sich eventuelle systematische Abweichungen bei den einzelnen Methoden verschieden auswirken, ist es sinnvoll, die Meßreihen nach allen vierzehn Methoden auszuwerten. Erst wenn sämtliche Verfahren gleiche Ergebnisse liefern, kann man schließen, daß die verwendete Differentialgleichung den funktionellen Zusammenhang der Meßwerte gut beschreibt. Die verschiedenen Auswerteverfahren sind noch einmal in Tabelle 5 zusammengestellt.

Für Routinemessungen ist die graphische Auswertung zu umständlich. Deswegen wurden die verschiedenen Verfahren so schematisiert, daß die Meßreihen mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage ausgewertet werden konnten.

Methode	Gleichung	Methode	Gleichung
1a	$\Delta E_\alpha = \int_{t_{n-1}}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} (x_1+x_2E_\alpha)\,dt$	5a	Hier werden die zu 1a bis 4 analogen Gleichungen ausgewertet. Jedoch werden nicht die gemessenen E' sondern die nach $E' = \frac{q'}{q_\alpha} E_\alpha + (p'-p_\alpha \frac{q'}{q_\alpha})$ (50) berechneten Werte von E' verwendet.
1b	$E'\Delta E_\alpha = \int_{t_{n-1}}^{t_n} (1-10^{-E'})\cdot(x_1+x_2E_\alpha)\,dt$	5b	
2a	$\Delta E_\alpha = \int_{t_o}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} (x_1+x_2E_\alpha)\,dt$	6a	
2b	$E'\Delta E_\alpha = \int_{t_o}^{t_n} (1-10^{-E'})\cdot(x_1+x_2E_\alpha)\,dt$	6b	
3a	$\Delta E_\alpha = \int_{t_o}^{t_n} \frac{1-10^{-E'}}{E'} (x_1+x_2E_\alpha)\,dt$ und $\int_{t_o}^{t_e}$	7a	
3b	$E'\Delta E_\alpha = \int_{t_o}^{t_n} (1-10^{-E'})\cdot(x_1+x_2E_\alpha)\,dt$ und $\int_{t_o}^{t_e}$	7b	
4	$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} (x_1+x_2E_\alpha)$	8	

Tabelle 5

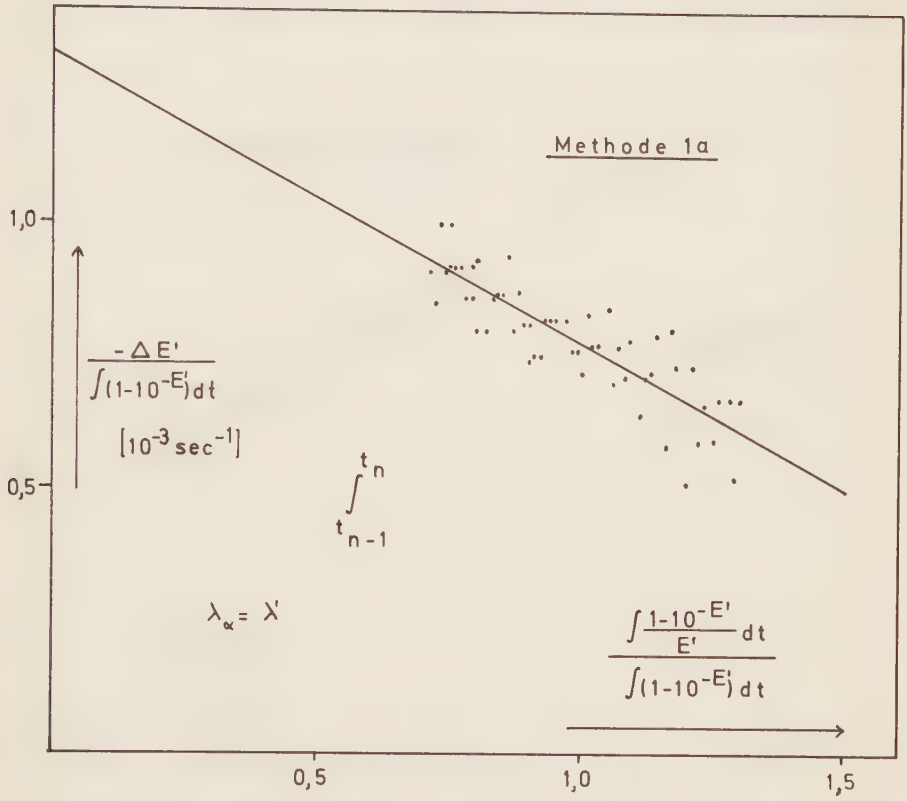


Abbildung 9a

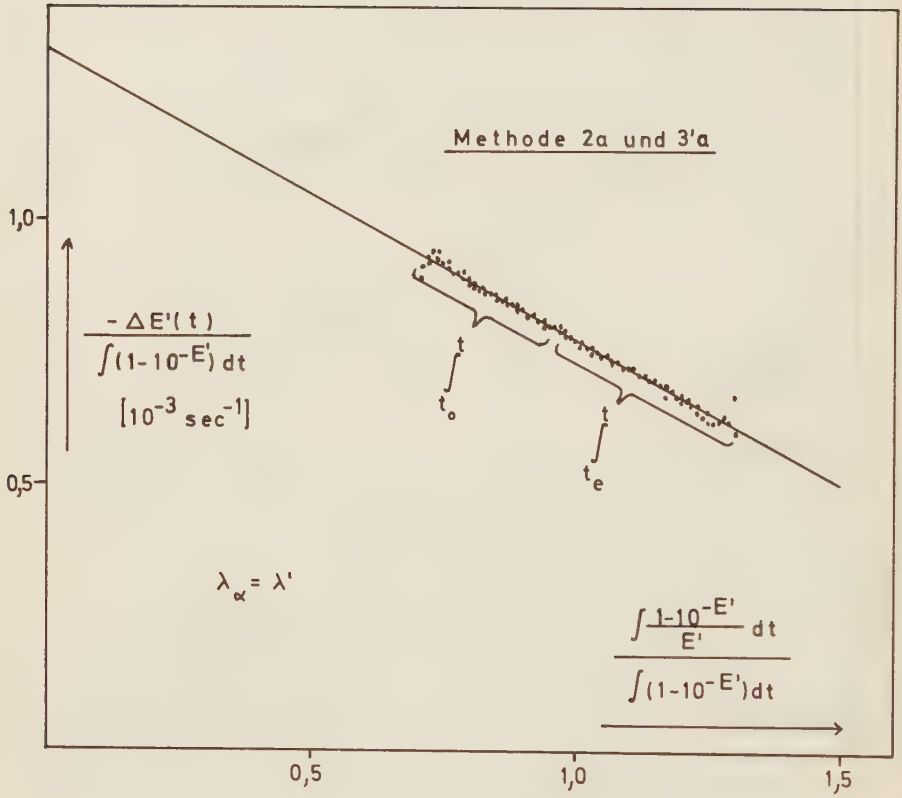


Abbildung 9b

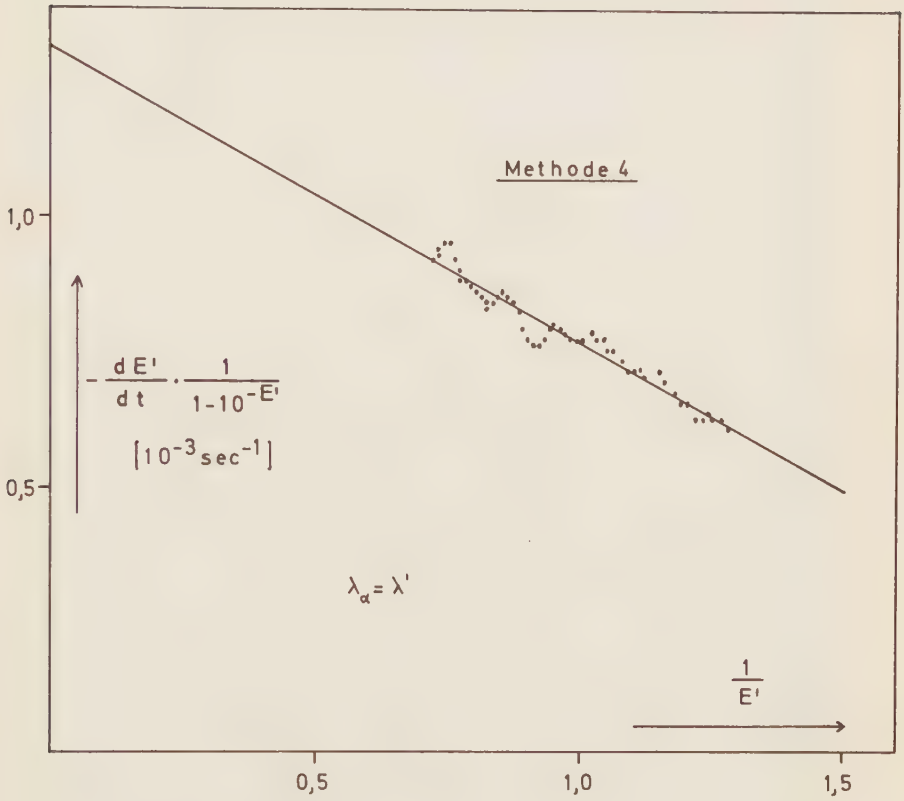


Abbildung 9c

Methode	Tabelle 6a unkorrigiert				Tabelle 6b E-korrigiert, G = 0,01%				Tabelle 6c E- und reflexionskorrigiert			
	x_1 [10^{-4}]	Δx_1 [%]	$-x_2$ [10^{-3}]	Δx_2 [%]	x_1 [10^{-4}]	Δx_1 [%]	$-x_2$ [10^{-3}]	Δx_2 [%]	x_1 [10^{-4}]	Δx_1 [%]	$-x_2$ [10^{-3}]	Δx_2 [%]
1 a	5,436	8,6	1,320	3,4	5,350	5,6	1,313	2,2	5,394	5,5	1,314	2,2
1 b	5,510	9,0	1,327	3,4	5,506	6,1	1,327	2,3	5,550	6,0	1,329	2,3
2 a	5,451	1,2	1,321	0,4	5,492	0,9	1,325	0,3	5,537	0,9	1,327	0,3
2 b	5,536	1,3	1,329	0,5	5,590	1,1	1,334	0,4	5,636	1,1	1,336	0,4
3 a	5,418	0,5	1,318	0,2	5,347	0,4	1,312	0,2	5,392	0,4	1,313	0,2
3 b	5,469	0,6	1,323	0,2	5,433	0,5	1,320	0,2	5,478	0,5	1,322	0,2
4	5,563	3,1	1,332	1,3	5,437	2,0	1,311	0,8	5,391	2,0	1,313	0,8
Mittel-werte	5,483		1,324		5,438		1,320		5,482		1,322	

Tabelle 6: Azobenzol, Versuch 1; Reaktionskonstanten für die Methoden 1a bis 4 bei $\lambda_a = \lambda' = 313$ nm.

λ_α [nm]	Tabelle 7a unkorrigiert x_1 [10^{-4}]	Δx_1 [%]	$-x_2$ [10^{-3}]	Δx_2 [%]	Tabelle 7b E-korrigiert, G = 0,01% x_1 [10^{-4}]	Δx_1 [%]	$-x_2$ [10^{-3}]	Δx_2 [%]	Tabelle 7c E- und reflexionskorrigiert x_1 [10^{-4}]	Δx_1 [%]	$-x_2$ [10^{-3}]	Δx_2 [%]
250	6,138	3,6	1,287	6,3	6,233	1,3	1,320	2,3	6,229	1,3	1,322	2,3
280	4,791	16,3	1,336	12,7	4,724	3,0	1,320	2,3	4,736	3,0	1,322	2,3
290	5,406	11,9	1,325	7,3	5,390	3,9	1,320	2,4	5,412	3,9	1,322	2,4
300	5,588	9,1	1,311	4,5	5,660	2,3	1,320	2,3	5,690	4,7	1,321	2,3
310	5,588	9,8	1,325	3,9	5,510	5,8	1,320	2,3	5,553	5,8	1,322	2,3
313	5,483	9,0	1,324	3,4	5,438	6,1	1,320	2,3	5,482	6,0	1,322	2,3
320	5,145	8,1	1,339	3,0	4,953	6,7	1,320	2,3	4,999	6,6	1,322	2,3
330	4,031	12,4	1,317	4,2	4,026	7,2	1,320	2,3	4,067	7,1	1,322	2,3

Tabelle 7: Azobenzol, Versuch 1; Mittelwerte der Reaktionskonstanten.

Die Gleichungen für die verschiedenen Methoden lassen sich formal darstellen:

$$W_{n1} \cdot x_1 + W_{n2} \cdot x_2 = W_{n3} \tag{51}$$

Bei N Gleichungen erhält man N Gleichungen für die zwei Unbekannten x_1 und x_2; verwendet man die Vorwärts- und Rückwärtsintegration gemeinsam (Methode 3a,b , 7a,b), so erhält man 2N Gleichungen.

Tabelle 6a zeigt die Konstanten mit ihren prozentualen Standardabweichungen, die mit Hilfe der Ausgleichsrechnung[13)12)] bestimmt wurden (Versuch 1 für Azobenzol, $\lambda_a = \lambda' = 313$ nm). Man erkennt deutlich, daß entsprechend Abbildung 9 die Standardabweichungen bei den Methoden 1a,b und 5a,b am größten sind. Die einzelnen Methoden stimmen so gut überein, daß es sinnvoll ist, einen Mittelwert anzugeben. In Tabelle 7a sind diese Mittelwerte der einzelnen Konstanten für die verschiedenen Beobachtungswellenlängen zusammengestellt (es sind nur die Ergebnisse für die Methoden 1a bis 4 aufgeführt, da die übrigen Verfahren für $\lambda_a = \lambda'$ gleiche Ergebnisse liefern, z.B. 1a $\longrightarrow$ 5a).

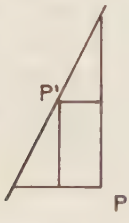
Nach Gleichung (35b) und (26a) müßte $x_2 = -(\varphi_A^A \varepsilon'_A + \varphi_A^B \varepsilon'_B) I_o$ unabhängig von der Beobachtungswellenlänge sein. Diese Bedingung wird erfüllt, denn in Tabelle 7a erkennt man keinen systematischen Gang von x_2; die Schwankung um den Mittelwert liegt bei 2%. Dieser Fehler ist bei der apparatebedingten Genauigkeit der Extinktionswerte von höchstens $\pm$ 0.002 Extinktionseinheiten überraschend klein (die Bestrahlungszeit ist auf besser als 0,3 % genau reproduzierbar).

Um die Genauigkeit der Ergebnisse weiter zu steigern, soll im nächsten Abschnitt versucht werden, die statistischen Fehler der Extinktionen vor der formalen Integration vorzukorrigieren.

5. Vorkorrektur der Extinktionen mit Hilfe der E-Diagramme

Wie in Abschnitt II,2 gezeigt wurde, ist die Photoreaktion des Azobenzols eine reine Isomerisation; bei Chalkon findet bis zum Häufungspunkt nur die Photoisomerisation nachweisbar statt. Deswegen ist es sinnvoll und zulässig, die völlig unsystematisch um die E-Geraden streuenden Meßpunkte "auf die E-Geraden zu schieben" und erst mit den so vorkorrigierten Extinktionen in die Differentialgleichung einzugehen.

Die Extinktionen werden schrittweise korrigiert:
Bei M Beobachtungswellenlängen gibt es im E-Diagramm $\sum_{m=1}^{M-1} m = M(M-1)/2$ verschiedene E-Geraden. Für alle diese Wellenlängenkombinationen werden mit Hilfe der Ausgleichsrechnung[13)12)] die E-Geraden ermittelt. Dann bestimmt man mit der HESSE'schen Normalform[14)] die Abstände der Meßpunkte von den entsprechenden Ausgleichsgeraden. Diese, dividiert durch die Abstände der Meßpunkte vom Koordinatennullpunkt und multipliziert mit hundert, ergeben die "prozentualen Abweichungen g" der Meßpunkte. Der Meßpunkt P mit der größten prozentualen Abweichung wird nach der nebenstehenden Skizze "in Richtung der E-Geraden geschoben", indem die Abweichungen in Richtung der beiden Koordinatenachsen auf die Hälfte reduziert werden (P ⟶ P'). Nun werden die Ausgleichsgeraden neu bestimmt. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis sämtliche prozentualen Abweichungen eine gesetzte Grenze G unterschreiten.



Die Konvergenz des Verfahrens kann man in Abbildung 10 erkennen, welche die maximale prozentuale Abweichung g_{max} in Abhängigkeit von der Zahl der Korrekturschritte Z für einen Versuch mit sechzig Meßpunkten bei acht Wellenlängen

wiedergibt. Unterhalb von $g_{max} = 1\ \%$ gilt $d \ln g_{max}/dZ \approx 2 \cdot 10^{-2}$.

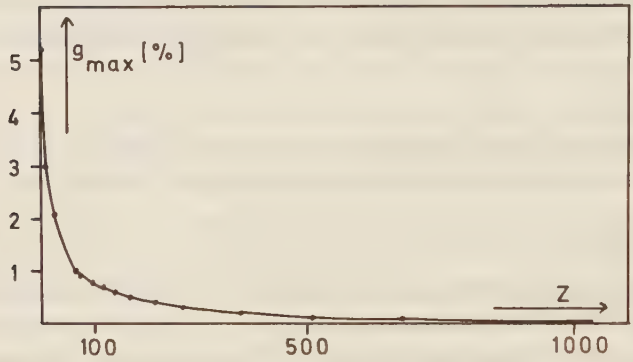


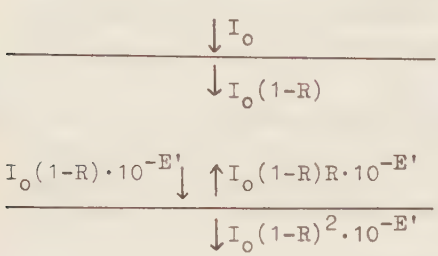
Abbildung 10

In Tabelle 6b und 7b findet man die mit den auf G = 0,01% korrigierten Extinktionen berechneten Reaktionskonstanten. Im Vergleich zu den unkorrigierten Werten in Tabelle 6a und 7a erkennt man, daß die Standardabweichungen der Konstanten durchweg um mehr als 30 % kleiner werden. Vor allem ist nun die Größe x_2 völlig konstant.

6. Reflexionskorrektur[15)]

Im vorangehenden Abschnitt wurden äußerst kleine unsystematische Meßfehler in den Extinktionen korrigiert. Deswegen ist es angebracht, auch zu untersuchen, wie sich die im allgemeinen vernachlässigte Reflexion an den Küvettenfenstern auf die Auswertung der Meßreihen bemerkbar macht.

Betrachtet man zunächst die Reflexion innerhalb einer absorbierenden Schicht der Extinktion E', so erhält man mit Hilfe des Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetzes für die reflektierte Intensität bei der ersten Reflexion:



$$I_{R1} = I_o(1-R)\cdot R\cdot 10^{-E'} \qquad (52)\ .$$

I_o = einfallende Intensität

Der Reflexionskoeffizient an einer Grenzschicht, bei der das Medium 2 absorbiert (E'), ist gegeben durch

$$R = \frac{(n_1-n_2)^2 + (n_2 \varkappa)^2}{(n_1+n_2)^2 + (n_2 \varkappa)^2} \qquad (53)\ ,$$

wobei die Summe und die Differenz der Brechungsindizes n_1 und n_2 in der Größenordnung von Eins liegen. Die Absorptionskonstante $\varkappa$ kann man aus der folgenden Gleichung berechnen:

$$n_2 \varkappa = \frac{2{,}303\cdot E'\cdot \lambda}{4\cdot \pi} \qquad (54)\ .$$

Für Extinktionen in der Größenordnung von Eins erhält man bei der Wellenlänge $\lambda = 300$ nm

$$(n_2 \varkappa)^2 \approx 4\cdot 10^{-11}\ .$$

Da für die Reflexionskorrektur der Reflexionskoeffizient auf höchstens 5 % bekannt sein muß, darf man das Absorptionsglied $(n_2 \varkappa)^2$ gegenüber den Brechungsgliedern vernachlässigen:

$$R = \left(\frac{n_1-n_2}{n_1+n_2}\right)^2 \qquad (53')$$

Allgemein erhält man für die n-te Reflexion

$$I_{Rn} = I_o(1-R)\cdot(R\cdot 10^{-E'})^n \qquad (55)\ .$$

Somit wird in der Küvette für die Photoreaktion nicht nur die zu Beginn eintretende Intensität $I_o(1-R)$, sondern die Gesamtintensität I_{oG} wirksam:

$$I_{oG} = I_o(1-R)\sum_{n=0}^{\infty}(R\cdot 10^{-E'})^n \qquad (56)\ .$$

Die Summe dieser geometrischen Reihe ist

$$I_{oG} = \frac{I_o(1-R)}{1-R\cdot 10^{-E'}} \qquad (57)\ .$$

Luft
Quarz

Bei einer Küvette hat man vier Grenzschichten. Dabei sind die Brechungsindizes[16]:

Methanol

$n_{Quarz} \approx 1{,}47$
$n_{MeOH} \approx 1{,}33$
$n_{Luft} \approx 1{,}00$.

Quarz
Luft

Bei den vorliegenden Versuchen ist nun stets $E' > 0.4$. Das Korrekturglied ist damit

$$R_{QM}\cdot 10^{-E'} < 10^{-3}\ ,$$

d.h. die Korrektur liegt unter 0,1 % und kann an der Grenzfläche Quarz/Methanol vernachlässigt werden.

Der Reflexionskoeffizient an der Grenzschicht Luft/Quarz ist

$$R_{LQ} = \frac{(1{,}33-1{,}00)^2}{(1{,}33+1{,}00)^2} = 2\cdot 10^{-2} \quad ,$$

d.h. R_{LQ} ist um eine Zehnerpotenz größer als R_{QM}. Die Reflexion darf nun nicht mehr vernachlässigt werden.

Da die Reflexion an der Grenzschicht Quarz/Methanol nicht berücksichtigt werden muß, wird als Grenzschicht für die gesamte Küvette Methanol/Luft betrachtet, mit dem Reflexionskoeffizienten

$$R = R_{LM} = \frac{(1{,}47-1{,}00)^2}{(1{,}47+1{,}00)^2} = 3{,}6\cdot 10^{-2} \quad .$$

Nach Gleichung (57) lautet die reflexionskorrigierte Differentialgleichung (35)

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{1}{1-R\cdot 10^{-E'}} (x_1+x_2E_\alpha) \quad ^{+)} \qquad (58)$$

oder formal integriert

$$\Delta E_\alpha(t) = \int_{t'}^{t} \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{1}{1-R\cdot 10^{-E'}} (x_1+x_2E_\alpha)\, dt \qquad (59) \quad .$$

Man kann dieselben Auswertemethoden anwenden wie vorher bei der unkorrigierten Differentialgleichung und erhält die in Tabelle 6c und 7c zusammengestellten Konstanten. Man erkennt, daß sich die Werte um ca. 1 % geändert haben; die Standardabweichungen gehen nur unwesentlich zurück. Diese Reflexions-

---

+) Der Faktor (1-R) wurde in die Konstanten x_1 und x_2 gezogen.

korrektur bringt also keinen wesentlichen Fortschritt. Da jedoch der Faktor für die Reflexionskorrektur die Auswertung der Differentialgleichung nicht erschwert, wird in Zukunft stets die reflexionskorrigierte Gleichung verwendet.

Es stellt sich natürlich sofort die Frage, inwiefern sich die Reflexion bei der Extinktionsmessung bemerkbar macht. -- Die Extinktion wird durch den Vergleich mit einer Küvette gemessen, die mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist. Die auftreffende Intensität I_o wird beim Eintritt in die Küvette bei Vergleichs- und Meßküvette durch die Reflexion um denselben Faktor (1-R) geschwächt. Die tatsächlich eintretende Intensität $I_o(1-R)$ wird durch die Absorption in der Vergleichsküvette auf I_L und in der Meßküvette auf I_{L+S} verringert. Durch die Vergleichsmessung wird die Extinktion des Lösungsmittels willkürlich gleich Null gesetzt. Die wirkliche Extinktion der gelösten Substanz wäre dann gegeben durch

$$E = \lg (I_L/I_{L+S}) \qquad (60) .$$

Diese kann jedoch nicht gemessen werden. Durch die Reflexion an der zweiten Küvettenwand sind die austretenden Intensitäten $I_L(1-R)$ und $I_{L+S}(1-R)$. Hinzu kommen durch die Vielfachreflexion innerhalb der Küvette noch weitere Strahlen, deren Intensitäten allerdings je durch zwei weitere Reflexionen um den Faktor $R^2 \cdot 10^{-2E}$ geschwächt sind. Die tatsächlich austretenden Intensitäten sind damit

$$I_{L+S,G} = I_o(1-R)^2 \cdot 10^{-E} \sum_{n=0}^{\infty} (R^2 \cdot 10^{-2E})^n = \frac{I_o(1-R)^2 \cdot 10^{-E}}{1-R^2 \cdot 10^{-2E}} \qquad (61)$$

und

$$I_{L,G} = \frac{I_o(1-R)^2}{1-R^2} \qquad (62) ,$$

wobei die Extinktion des Lösungsmittels wieder Null ist. Gemessen wird als Extinktion der gelösten Substanz:

$$E_{exp} = \lg \frac{I_{L,G}}{I_{L+S,G}} = E + \lg \frac{1-R^2 \cdot 10^{-2E}}{1-R^2} \qquad (63) .$$

Das Korrekturglied nimmt mit wachsender Extinktion zu. Es kann jedoch nicht größer als der Grenzwert werden:

$$\Delta E_{Max} = \lim_{E \to \infty} \lg \frac{1-R^2 \cdot 10^{-2E}}{1-R^2} = \lg \frac{1}{1-R^2} \qquad (64) .$$

Für $R = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ ist $\Delta E_{Max} = 0.001$, d.h. das Korrekturglied fällt unter die Ablesegenauigkeit.

7. Extinktionen im photostationären Zustand

Als Kriterium dafür, ob die Ausgangsdifferentialgleichung eine gute Näherung für eine Meßreihe ist, wurden bereits die Standardabweichungen der Konstanten x_1 und x_2 und die Wellenlängenunabhängigkeit von x_2 verwendet. Mit den photostationären Extinktionen bzw. der Extinktion am isosbestischen Punkt ist eine weitere Testmöglichkeit gegeben:

Nach Gleichung (36) kann man nämlich aus den Konstanten x_1 und x_2 die Extinktionen im photostationären Zustand berechnen

$$E_{\alpha\infty} = -x_1/x_2 \qquad (36) .$$

Andererseits hängen diese mit der Extinktion am isosbestischen Punkt zusammen

$$E_{\alpha\infty} = M_\alpha \cdot E_i \qquad (37) .$$

Da die Proportionalitätsfaktoren in Abschnitt 3. sehr genau bestimmt worden sind, kann man aus den photostationären

Extinktionen die Extinktion am isosbestischen Punkt rechnerisch bestimmen und mit der experimentell gefundenen Extinktion E_i vergleichen. In Tabelle 8 sind für die drei Versuche an Azobenzol und für einen Versuch an Chalkon die Extinktionen am isosbestischen Punkt berechnet worden (G = 0,01 %).

λ_α [nm]	Azobenzol Vers.1	Vers.2	Vers.3	λ_α [nm]	Chalkon
250	0.268	0.318	0.370	240	0.566
280	0.279	0.328	0.367	260	0.570
290	0.285	0.336	0.366	280	0.575
300	0.288	0.341	0.367	300	0.582
310	0.293	0.349	0.367	313	0.578
313	0.294	0.352	0.367	330	0.582
320	0.296	0.355	0.367		
330	0.299	0.361	0.372		
experimenteller Sollwert:					
	0.279	0.325	0.371		0.573

Tabelle 8: Extinktion am isosbestischen Punkt.

Man stellt mit Ausnahme von Versuch 3 an Azobenzol einen systematischen Gang in Abhängigkeit von der Wellenlänge fest. Dabei weichen die Werte in der Umgebung des isosbestischen Punktes (Azobenzol 268,2 nm; Chalkon 266,3 nm) am wenigsten vom Sollwert ab. Es ist nicht sinnvoll, einen Mittelwert zu bilden. Bei Versuch 3 an Azobenzol ist dies jedoch möglich; der Mittelwert 0.368 stimmt recht gut mit dem experimentellen Sollwert 0.371 überein. Dazu ist zu bemerken, daß Versuch 1 und 2 und die Quantenausbeute- und M_α - Bestimmungen aus Abschnitt 3. mit ein und demselben Methanol durchgeführt wurden, wogegen das Methanol für Versuch 3 aus einer anderen Destillation stammte (vgl. dazu den präparativen Teil). Eine Deutungsmöglichkeit für die systematischen Abweichungen wird in Teil IV. behandelt.

IV. PHOTOSIOMERISATION BEI BERÜCKSICHTIGUNG BIMOLEKULARER SEKUNDÄRREAKTIONEN DER MOLEKÜLE IM ANGEREGTEN ZUSTAND

1. Übersicht über einige mögliche Reaktionsmechanismen

Nachdem im vorigen Abschnitt bei einigen Versuchen systematische Abweichungen festgestellt worden sind, soll nun versucht werden, den Reaktionsmechanismus für die Photoisomerisation zu erweitern. Da auf Grund der E-Diagramme eine Neben- oder Folgereaktion ausgeschlossen werden kann, bleibt nur eine kompliziertere Reaktion der Moleküle im angeregten Zustand übrig. G.S.HAMMOND[7] und S.YAMASHITA[17] postulieren unabhängig voneinander einen dritten Triplett-Zustand. Aber auch der damit erweiterte Mechanismus führt auf eine Differentialgleichung der Form (35) (Anhang 1.I). Erst bimolekulare Reaktionen der Moleküle im angeregten Zustand erweitern die Differentialgleichung.

a) "Induzierte Resonanz" (Anhang 1.II)

Theoretisch wäre eine bimolekulare Übertragung der Singulettanregungsenergie auf Grund der "induzierten Resonanz" nach TH.FÖRSTER[18] möglich:

$$A' + B \longrightarrow B' + A$$

Bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l befinden sich in einem Liter der Lösung $3 \cdot 10^{19}$ Moleküle Azobenzol bzw. Chalkon. Die durchschnittliche Entfernung zwischen den Molekülen ist in diesem Falle 300 Å. Die induzierte Resonanz wird auf Abstände von 50 - 100 Å wirksam, kann also bei den verwendeten Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden. Nimmt man einen Übertragungsmechanismus für beide Isomeren an, d.h.

$$A' + B \rightleftharpoons A + B' \quad ,$$

so erhält man die folgende Differentialgleichung

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{x_1+x_2E_a+x_3E_a^2}{1+x_4E_a} \qquad (65) .$$

b) Löschen des Tripletts des trans-Isomeren nach G.S.HAMMOND[7] (Anhang 1.III)

In seiner Arbeit über die photosensibilisierte Isomerisation von Stilben und verwandten Stoffen nimmt G.S.HAMMOND eine Löschreaktion des Tripletts des trans-Isomeren durch sein Singulett an:

$$TA + A \longrightarrow 2A .$$

Ein solcher Mechanismus führt ebenfalls auf die Differentialgleichung (65).

c) Löschen beider Triplett-Isomeren in Anlehnung an G.S.HAMMOND[7] (Anhang 1.IV)

Nach G.S.HAMMOND ist das "self-quenching" des cis-Tripletts bisher noch nicht beobachtet worden, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Verlaufen beide Löschreaktionen

$$A + TA \longrightarrow 2A \quad \text{und} \quad B + TB \longrightarrow 2B$$

nebeneinander, so kommt man auf folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{x_1+x_2E_a+x_3E_a^2}{1+x_4E_a+x_5E_a^2} \qquad (66) .$$

d) Allgemeiner Löschmechanismus beider Triplett-Isomeren (Anhang 1.V)

Der allgemeine Löschmechanismus würde folgendermaßen aussehen:

$$\left.\begin{array}{l} A + TA \\ A + TB \\ B + TA \\ B + TB \end{array}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{array}{l} 2\ A \\ A + B \\ 2\ B \end{array}\right. .$$

Dieser führt auf die Differentialgleichung

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{x_1+x_2E_a+x_3E_a^2+x_4E_a^3}{1+x_5E_a+x_6E_a^2} \qquad (67) .$$

2. Allgemeine Darstellung der Differentialgleichungen

Alle oben behandelten Differentialgleichungen lassen sich schreiben in der Form

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{IN} x_i E_a^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^{IM} x_{i+IN} E_a^i} \qquad (68) .$$

IN=2 IM=0 sämtliche Photoisomerisationen mit monomolekularen Reaktionen der angeregten Molekülzustände

IN=3 IM=1 Fall a) und b)

IN=3 IM=2 Fall c)

IN=4 IM=2 Fall d)

Berücksichtigt man noch die Reflexionskorrektur, so ergibt sich

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{1}{1-R\cdot 10^{-E'}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{IN} x_i E_\alpha^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^{IM} x_{i+IN} E_\alpha^{i}} \qquad (69) .$$

Diese Differentialgleichung kann nach denselben Verfahren wie die einfache Form (35) ausgewertet werden, nur hat man hier anstelle der zwei Unbekannten nun IN+IM Unbekannte. Multipliziert man nämlich die gesamte Gleichung (69) mit der Nennerfunktion $\left\{1 + \sum_{i=1}^{IM} x_{i+IN}\cdot E_\alpha^i\right\}$, so kann man die Differentialform sowie die verschiedenen Integralformen zusammenfassen zu

$$\sum_{i=1}^{IN+IM} x_i \cdot W_{ni} = W_{nIN+IM+1} \qquad (70)$$

und dann mit Hilfe der Ausgleichsrechnung[13)12)] die Unbekannten x_i bestimmen; an den Standardabweichungen kann man erkennen, wie gut der funktionelle Zusammenhang zwischen den Meßgrößen durch die vorgegebene Differentialgleichung beschrieben wird.

Die photostationären Extinktionen berechnet man aus der Bedingung

$$\sum_{i=1}^{IN} x_i \cdot E_{\alpha\infty}^{i-1} = 0 \qquad (71) .$$

Tabelle 9:

```
 DIFFERENTIALGLEICHUNG IN=2,IM=0      WELLENLAENGE = 313NM
4    X(1)= 5.436E-04+-  8.6%     8    X(1)= 5.436E-04+-  8.6%
     X(2)=-1.320E-03+-  3.4%          X(2)=-1.320E-03+-  3.4%
1A   X(1)= 5.510E-04+-  9.0%     5A   X(1)= 5.510E-04+-  9.0%
     X(2)=-1.327E-03+-  3.4%          X(2)=-1.327E-03+-  3.4%
1B   X(1)= 5.451E-04+-  1.2%     5B   X(1)= 5.451E-04+-  1.2%
     X(2)=-1.321E-03+-   .4%          X(2)=-1.321E-03+-   .4%
2A   X(1)= 5.536E-04+-  1.3%     6A   X(1)= 5.536E-04+-  1.3%
     X(2)=-1.329E-03+-   .5%          X(2)=-1.329E-03+-   .5%
2B   X(1)= 5.418E-04+-   .5%     6B   X(1)= 5.418E-04+-   .5%
     X(2)=-1.318E-03+-   .2%          X(2)=-1.318E-03+-   .2%
3A   X(1)= 5.469E-04+-   .6%     7A   X(1)= 5.469E-04+-   .6%
     X(2)=-1.323E-03+-   .2%          X(2)=-1.323E-03+-   .2%
3B   X(1)= 5.563E-04+-  3.1%     7B   X(1)= 5.563E-04+-  3.1%
     X(2)=-1.332E-03+-  1.3%          X(2)=-1.332E-03+-  1.3%

MITTELWERTE
          X(1) =  5.483E-04
          X(2) = -1.324E-03

 DIFFERENTIALGLEICHUNG IN=2,IM=1      WELLENLAENGE = 313NM
4    X(1)=-3.802E-04+- 22.6%     8    X(1)=-3.802E-04+- 22.6%
     X(2)= 1.304E-04+-100.7%          X(2)= 1.304E-04+-100.7%
     X(3)=-6.432E-01+-  8.9%          X(3)=-6.432E-01+-  8.9%
1A   X(1)=-3.981E-04+- 20.2%     5A   X(1)=-3.981E-04+- 20.2%
     X(2)= 1.301E-04+- 91.7%          X(2)= 1.301E-04+- 91.7%
     X(3)=-6.241E-01+-  8.0%          X(3)=-6.241E-01+-  8.0%
1B   X(1)= 2.580E-04+- 16.2%     5B   X(1)= 2.580E-04+- 16.2%
     X(2)=-8.841E-04+-  7.1%          X(2)=-8.841E-04+-  7.1%
     X(3)=-1.862E-01+- 14.4%          X(3)=-1.862E-01+- 14.4%
2A   X(1)= 2.078E-04+- 19.4%     6A   X(1)= 2.078E-04+- 19.4%
     X(2)=-8.106E-04+-  7.4%          X(2)=-8.106E-04+-  7.4%
     X(3)=-2.159E-01+- 11.6%          X(3)=-2.159E-01+- 11.6%
2B   X(1)= 3.282E-04+-  8.0%     6B   X(1)= 3.282E-04+-  8.0%
     X(2)=-9.837E-04+-  4.2%          X(2)=-9.837E-04+-  4.2%
     X(3)=-1.479E-01+- 12.2%          X(3)=-1.479E-01+- 12.2%
3A   X(1)= 2.808E-04+-  9.0%     7A   X(1)= 2.808E-04+-  9.0%
     X(2)=-9.123E-04+-  4.3%          X(2)=-9.123E-04+-  4.3%
     X(3)=-1.778E-01+-  9.4%          X(3)=-1.778E-01+-  9.4%
3B   X(1)= 1.446E-04+- 44.5%     7B   X(1)= 1.446E-04+- 44.5%
     X(2)=-6.898E-04+- 14.4%          X(2)=-6.898E-04+- 14.4%
     X(3)=-2.836E-01+- 15.3%          X(3)=-2.836E-01+- 15.3%

MITTELWERTE
          X(1) =  6.300E-05
          X(2) = -5.743E-04
          X(3) = -3.255E-01

 DIFFERENTIALGLEICHUNG IN=3,IM=1      WELLENLAENGE = 313NM
4    X(1)= 5.635E-04+- 10.7%     8    X(1)= 5.635E-04+- 10.7%
```

	X(2)=-1.860E-03+-	6.3%		X(2)=-1.860E-03+-	6.3%
	X(3)= 1.230E-03+-	5.4%		X(3)= 1.230E-03+-	5.4%
	X(4)=-9.156E-01+-	2.8%		X(4)=-9.156E-01+-	2.8%
1A	X(1)= 5.440E-04+-	10.7%	5A	X(1)= 5.440E-04+-	10.7%
	X(2)=-1.786E-03+-	6.2%		X(2)=-1.786E-03+-	6.2%
	X(3)= 1.126E-03+-	5.3%		X(3)= 1.126E-03+-	5.3%
	X(4)=-8.506E-01+-	2.6%		X(4)=-8.506E-01+-	2.6%
1B	X(1)= 5.722E-04+-	1.7%	5B	X(1)= 5.721E-04+-	1.7%
	X(2)=-1.863E-03+-	1.3%		X(2)=-1.863E-03+-	1.3%
	X(3)= 1.205E-03+-	2.2%		X(3)= 1.205E-03+-	2.2%
	X(4)=-8.909E-01+-	1.8%		X(4)=-8.909E-01+-	1.8%
2A	X(1)= 5.531E-04+-	1.9%	6A	X(1)= 5.531E-04+-	1.9%
	X(2)=-1.807E-03+-	1.4%		X(2)=-1.807E-03+-	1.4%
	X(3)= 1.141E-03+-	2.3%		X(3)= 1.141E-03+-	2.3%
	X(4)=-8.554E-01+-	1.8%		X(4)=-8.554E-01+-	1.8%
2B	X(1)= 5.709E-04+-	.9%	6B	X(1)= 5.709E-04+-	.9%
	X(2)=-1.860E-03+-	.7%		X(2)=-1.860E-03+-	.7%
	X(3)= 1.202E-03+-	1.4%		X(3)= 1.202E-03+-	1.4%
	X(4)=-8.895E-01+-	1.2%		X(4)=-8.895E-01+-	1.2%
3A	X(1)= 5.591E-04+-	1.0%	7A	X(1)= 5.591E-04+-	1.0%
	X(2)=-1.820E-03+-	.8%		X(2)=-1.820E-03+-	.8%
	X(3)= 1.150E-03+-	1.5%		X(3)= 1.150E-03+-	1.5%
	X(4)=-8.584E-01+-	1.2%		X(4)=-8.584E-01+-	1.2%
3B	X(1)= 5.954E-04+-	2.4%	7B	X(1)= 5.954E-04+-	2.4%
	X(2)=-1.900E-03+-	1.6%		X(2)=-1.900E-03+-	1.6%
	X(3)= 1.207E-03+-	2.2%		X(3)= 1.207E-03+-	2.2%
	X(4)=-8.758E-01+-	1.7%		X(4)=-8.758E-01+-	1.7%

MITTELWERTE

X(1) = 5.655E-04
X(2) = -1.842E-03
X(3) = 1.180E-03
X(4) = -8.766E-01

DIFFERENTIALGLEICHUNG IN=3,IM=2 WELLENLAENGE = 313NM

4	X(1)=-5.650E-04+-	14.4%	8	X(1)=-5.650E-04+-	14.4%
	X(2)= 9.633E-04+-	20.6%		X(2)= 9.633E-04+-	20.6%
	X(3)=-3.805E-04+-	29.8%		X(3)=-3.805E-04+-	29.8%
	X(4)=-1.748E 00+-	3.3%		X(4)=-1.748E 00+-	3.3%
	X(5)= 7.284E-01+-	6.8%		X(5)= 7.284E-01+-	6.8%
1A	X(1)=-5.770E-04+-	15.0%	5A	X(1)=-5.770E-04+-	15.0%
	X(2)= 9.695E-04+-	21.6%		X(2)= 9.695E-04+-	21.6%
	X(3)=-3.888E-04+-	29.5%		X(3)=-3.888E-04+-	29.5%
	X(4)=-1.700E 00+-	3.7%		X(4)=-1.700E 00+-	3.7%
	X(5)= 7.004E-01+-	7.3%		X(5)= 7.004E-01+-	7.3
1B	X(1)= 4.482E-04+-	20.2%	5B	X(1)= 4.482E-04+-	20.2%
	X(2)=-1.563E-03+-	14.0%		X(2)=-1.563E-03+-	14.0%
	X(3)= 1.050E-03+-	11.0%		X(3)= 1.050E-03+-	11.0%
	X(4)=-9.956E-01+-	7.8%		X(4)=-9.956E-01+-	7.8%
	X(5)= 7.854E-02+-	72.6%		X(5)= 7.856E-02+-	72.6%
2A	X(1)= 4.942E-04+-	19.0%	6A	X(1)= 4.943E-04+-	18.9%
	X(2)=-1.665E-03+-	13.5%		X(2)=-1.666E-03+-	13.5%
	X(3)= 1.068E-03+-	11.2%		X(3)= 1.068E-03+-	11.2%
	X(4)=-9.035E-01+-	8.6%		X(4)=-9.034E-01+-	8.6%
	X(5)= 3.643E-02+-157.9%			X(5)= 3.638E-02+-158.1%	
2B	X(1)= 4.651E-04+-	10.8%	6B	X(1)= 4.649E-04+-	10.8%
	X(2)=-1.603E-03+-	7.7%		X(2)=-1.602E-03+-	7.7%
	X(3)= 1.072E-03+-	6.0%		X(3)= 1.071E-03+-	6.0%
	X(4)=-9.863E-01+-	4.8%		X(4)=-9.865E-01+-	4.8%
	X(5)= 7.030E-02+-	47.4%		X(5)= 7.045E-02+-	47.3%

3A	X(1)= 5.385E-04+-	9.9%	7A	X(1)= 5.385E-04+-	9.9%
	X(2)=-1.770E-03+-	7.3%		X(2)=-1.770E-03+-	7.3%
	X(3)= 1.125E-03+-	6.0%		X(3)= 1.125E-03+-	6.0%
	X(4)=-8.766E-01+-	5.5%		X(4)=-8.767E-01+-	5.5%
	X(5)= 1.335E-02+-256.8%			X(5)= 1.337E-02+-256.4%	
3B	X(1)= 3.072E-04+-	27.1%	7B	X(1)= 3.072E-04+-	27.1%
	X(2)=-1.196E-03+-	17.0%		X(2)=-1.196E-03+-	17.0%
	X(3)= 8.327E-04+-	13.2%		X(3)= 8.327E-04+-	13.2%
	X(4)=-1.114E 00+-	6.2%		X(4)=-1.114E 00+-	6.2%
	X(5)= 1.853E-01+-	28.6%		X(5)= 1.853E-01+-	28.6%

MITTELWERTE

X(1) = 1.587E-04
X(2) = -8.377E-04
X(3) = 6.253E-04
X(4) = -1.189E 00
X(5) = 2.590E-01

DIFFERENTIALGLEICHUNG IN=4,IM=2 WELLENLAENGE = 313NM

4	X(1)= 4.797E-04+-	10.6%	8	X(1)= 4.796E-04+-	10.6%
	X(2)=-2.166E-03+-	6.8%		X(2)=-2.165E-03+-	6.8%
	X(3)= 2.806E-03+-	5.0%		X(3)= 2.806E-03+-	5.0%
	X(4)=-1.093E-03+-	4.3%		X(4)=-1.093E-03+-	4.3%
	X(5)=-1.908E 00+-	1.0%		X(5)=-1.908E 00+-	1.0%
	X(6)= 8.734E-01+-	1.8%		X(6)= 8.734E-01+-	1.8%
1A	X(1)= 4.916E-04+-	10.6%	5A	X(1)= 4.916E-04+-	10.6%
	X(2)=-2.180E-03+-	6.7%		X(2)=-2.180E-03+-	6.7%
	X(3)= 2.772E-03+-	5.0%		X(3)= 2.772E-03+-	5.0%
	X(4)=-1.062E-03+-	4.2%		X(4)=-1.062E-03+-	4.2%
	X(5)=-1.871E 00+-	1.1%		X(5)=-1.871E 00+-	1.1%
	X(6)= 8.423E-01+-	1.9%		X(6)= 8.423E-01+-	1.9%
1B	X(1)= 5.311E-04+-	2.6%	5B	X(1)= 5.311E-04+-	2.6%
	X(2)=-2.266E-03+-	1.6%		X(2)=-2.264E-03+-	1.6%
	X(3)= 2.792E-03+-	1.5%		X(3)= 2.787E-03+-	1.5%
	X(4)=-1.048E-03+-	2.1%		X(4)=-1.044E-03+-	2.1%
	X(5)=-1.819E 00+-	1.2%		X(5)=-1.816E 00+-	1.2%
	X(6)= 8.060E-01+-	2.2%		X(6)= 8.035E-01+-	2.2%
2A	X(1)= 5.412E-04+-	2.3%	6A	X(1)= 5.417E-04+-	2.3%
	X(2)=-2.272E-03+-	1.4%		X(2)=-2.274E-03+-	1.4%
	X(3)= 2.746E-03+-	1.3%		X(3)= 2.751E-03+-	1.3%
	X(4)=-1.011E-03+-	1.9%		X(4)=-1.013E-03+-	1.9%
	X(5)=-1.778E 00+-	1.1%		X(5)=-1.780E 00+-	1.1%
	X(6)= 7.723E-01+-	2.0%		X(6)= 7.739E-01+-	2.0%
2B	X(1)= 5.176E-04+-	1.5%	6B	X(1)= 5.163E-04+-	1.5%
	X(2)=-2.232E-03+-	1.0%		X(2)=-2.229E-03+-	1.0%
	X(3)= 2.772E-03+-	1.0%		X(3)= 2.768E-03+-	1.0%
	X(4)=-1.046E-03+-	1.5%		X(4)=-1.045E-03+-	1.5%
	X(5)=-1.827E 00+-	.8%		X(5)=-1.827E 00+-	.8%
	X(6)= 8.126E-01+-	1.5%		X(6)= 8.123E-01+-	1.5%
3A	X(1)= 5.276E-04+-	1.4%	7A	X(1)= 5.274E-04+-	1.4%
	X(2)=-2.236E-03+-	.8%		X(2)=-2.236E-03+-	.8%
	X(3)= 2.715E-03+-	.8%		X(3)= 2.718E-03+-	.8%
	X(4)=-1.003E-03+-	1.3%		X(4)=-1.004E-03+-	1.3%
	X(5)=-1.780E 00+-	.8%		X(5)=-1.782E 00+-	.8%
	X(6)= 7.736E-01+-	1.4%		X(6)= 7.751E-01+-	1.4%
3B	X(1)= 5.761E-04+-	2.8%	7B	X(1)= 5.761E-04+-	2.8%
	X(2)=-2.382E-03+-	2.0%		X(2)=-2.382E-03+-	2.0%
	X(3)= 2.871E-03+-	1.9%		X(3)= 2.871E-03+-	1.9%
	X(4)=-1.064E-03+-	2.5%		X(4)=-1.064E-03+-	2.5%
	X(5)=-1.789E 00+-	1.2%		X(5)=-1.789E 00+-	1.2%
	X(6)= 7.870E-01+-	2.3%		X(6)= 7.870E-01+-	2.3%

MITTELWERTE

X(1) = 5.235E-04
X(2) = -2.247E-03
X(3) = 2.782E-03
X(4) = -1.047E-03
X(5) = -1.825E 00
X(6) = 8.096E-01

DIFFERENTIALGLEICHUNG IN=4, IM=3 WELLENLAENGE = 313NM

4	X(1)=-4.846E-04+-	16.8%	8	X(1)=-4.847E-04+-	16.8%
	X(2)= 1.219E-03+-	23.1%		X(2)= 1.220E-03+-	23.1%
	X(3)=-9.787E-04+-	31.9%		X(3)=-9.791E-04+-	31.9%
	X(4)= 2.529E-04+-	43.7%		X(4)= 2.531E-04+-	43.7%
	X(5)=-2.625E 00+-	2.2%		X(5)=-2.625E 00+-	2.2%
	X(6)= 2.233E 00+-	4.9%		X(6)= 2.233E 00+-	4.9%
	X(7)=-6.198E-01+-	8.0%		X(7)=-6.199E-01+-	8.0%
1A	X(1)=-5.011E-04+-	16.2%	5A	X(1)=-5.016E-04+-	16.2%
	X(2)= 1.254E-03+-	22.1%		X(2)= 1.256E-03+-	22.0%
	X(3)=-1.004E-03+-	30.0%		X(3)=-1.006E-03+-	30.0%
	X(4)= 2.602E-04+-	40.4%		X(4)= 2.608E-04+-	40.3%
	X(5)=-2.598E 00+-	2.2%		X(5)=-2.598E 00+-	2.2%
	X(6)= 2.189E 00+-	4.8%		X(6)= 2.190E 00+-	4.8%
	X(7)=-6.030E-01+-	7.8%		X(7)=-6.032E-01+-	7.8%
1B	X(1)= 2.988E-04+-	31.8%	5B	X(1)= 2.576E-04+-	37.3%
	X(2)=-1.479E-03+-	21.7%		X(2)=-1.338E-03+-	24.2%
	X(3)= 1.951E-03+-	17.6%		X(3)= 1.798E-03+-	19.3%
	X(4)=-7.596E-04+-	15.6%		X(4)=-7.060E-04+-	16.9%
	X(5)=-1.999E 00+-	3.8%		X(5)=-2.028E 00+-	3.8%
	X(6)= 1.119E 00+-	11.4%		X(6)= 1.172E 00+-	11.0%
	X(7)=-1.348E-01+-	40.5%		X(7)=-1.586E-01+-	34.8%
2A	X(1)= 3.421E-04+-	32.4%	6A	X(1)= 4.598E-04+-	23.9%
	X(2)=-1.607E-03+-	23.0%		X(2)=-2.001E-03+-	18.3%
	X(3)= 2.049E-03+-	18.9%		X(3)= 2.464E-03+-	15.6%
	X(4)=-7.769E-04+-	16.8%		X(4)=-9.170E-04+-	14.2%
	X(5)=-1.934E 00+-	4.6%		X(5)=-1.844E 00+-	4.7%
	X(6)= 1.035E 00+-	14.1%		X(6)= 8.821E-01+-	16.5%
	X(7)=-1.106E-01+-	55.3%		X(7)=-4.551E-02+-133.5%	
2B	X(1)= 3.459E-04+-	13.4%	6B	X(1)= 2.941E-04+-	14.7%
	X(2)=-1.642E-03+-	9.7%		X(2)=-1.464E-03+-	10.1%
	X(3)= 2.130E-03+-	8.1%		X(3)= 1.937E-03+-	8.3%
	X(4)=-8.227E-04+-	7.5%		X(4)=-7.555E-04+-	7.6%
	X(5)=-1.963E 00+-	2.0%		X(5)=-2.003E 00+-	1.8%
	X(6)= 1.054E 00+-	6.2%		X(6)= 1.125E 00+-	5.4%
	X(7)=-1.059E-01+-	26.8%		X(7)=-1.374E-01+-	19.2%
3A	X(1)= 2.937E-04+-	13.9%	7A	X(1)= 2.945E-04+-	13.9%
	X(2)=-1.445E-03+-	9.5%		X(2)=-1.448E-03+-	9.5%
	X(3)= 1.877E-03+-	7.8%		X(3)= 1.883E-03+-	7.8%
	X(4)=-7.182E-04+-	7.0%		X(4)=-7.212E-04+-	7.0%
	X(5)=-1.971E 00+-	1.8%		X(5)=-1.972E 00+-	1.8%
	X(6)= 1.099E 00+-	5.2%		X(6)= 1.099E 00+-	5.2%
	X(7)=-1.378E-01+-	17.2%		X(7)=-1.373E-01+-	17.4%
3B	X(1)= 2.687E-04+-	30.6%	7B	X(1)= 2.686E-04+-	30.7%
	X(2)=-1.343E-03+-	20.7%		X(2)=-1.342E-03+-	20.7%
	X(3)= 1.768E-03+-	16.7%		X(3)= 1.767E-03+-	16.7%
	X(4)=-6.897E-04+-	14.7%		X(4)=-6.896E-04+-	14.7%
	X(5)=-2.038E 00+-	3.4%		X(5)=-2.039E 00+-	3.4%
	X(6)= 1.214E 00+-	9.4%		X(6)= 1.214E 00+-	9.4%
	X(7)=-1.811E-01+-	26.4%		X(7)=-1.812E-01+-	26.4%

MITTELWERTE

X(1) = 8.226E-05
X(2) = -7.258E-04
X(3) = 1.118E-03
X(4) = -4.664E-04
X(5) = -2.160E 00
X(6) = 1.418E 00
X(7) = -2.697E-01

3. Meßergebnisse

Um festzustellen, welche Differentialgleichung die Meßwerte am besten beschreibt, wurde Versuch 1 von Azobenzol für folgende Differentialgleichungen ausgewertet:

IN=2 IM=0	IN=2 IM=1
IN=3 IM=1	IN=3 IM=2
IN=4 IM=2	IN=4 IM=3

In Tabelle 9 findet man die Konstanten für die verschiedenen reflexionskorrigierten Differentialgleichungen mit allen Auswerteverfahren für die Wellenlänge $\lambda' = \lambda_\alpha = 313$ nm. Man erkennt deutlich, daß die prozentualen Standardabweichungen für die Kombinationen IN=2 IM=0 , IN=3 IM=1 und IN=4 IM=2 sehr klein werden. Die Standardabweichungen für die übrigen Kombinationen werden für sämtliche Konstanten fast stets größer als 10 %, auch die Ergebnisse für die einzelnen Auswerteverfahren unterscheiden sich deutlich.

Nun ist aber bekannt, daß im allgemeinen Näherungsverfahren bei mehr Konstanten besser werden. Die Fehlerminima könnten somit eventuell rein mathematisch erklärt werden. Um dies zu prüfen, wurde für die Konstanten $x_1 = 5{,}48 \cdot 10^{-4}$ und $x_2 = -1{,}324 \cdot 10^{-3}$ mit Hilfe der umgeformten und integrierten Differentialgleichung (35) eine theoretische t(E')- und somit E'(t)-Funktion berechnet:

$$t = t(E') = \int_{E'_0}^{E'} \frac{E'}{(1-10^{-E'})\cdot(x_1+x_2E')}\,dE' \qquad (72) .$$

Diese Funktion E'(t) wurde nun für die oben benutzten Kombinationen von IN und IM untersucht. Für IN=2 IM=0 erhält man $x_1 = 5{,}475 \cdot 10^{-4}$ und $x_2 = -1{,}324 \cdot 10^{-3}$, d.h. fast genau die theoretischen Werte. Daß die Werte überhaupt mit Fehlern behaftet sind, liegt daran, daß bei der Auswertung der Dif-

ferentialgleichung die Integrale mit einem Näherungsverfahren berechnet wurden. Die prozentualen Standardabweichungen von x_1 und x_2 liegen sämtliche unter 0,1 %. Die Kombinationen IN IM=IN-1 zeigen besonders für die Konstante x_{IN+IM} Standardabweichungen in der Größenordnung von 15 % und mehr. Für IN=3 IM=1 und IN=4 IM=2 fallen die prozentualen Fehler im großen und ganzen wieder unter 5 %, die Ergebnisse für die Konstanten x_i unterscheiden sich jedoch bei den verschiedenen Auswerteverfahren teilweise um eine Zehnerpotenz, es wechseln zum Teil sogar die Vorzeichen.

Berechnet man nun umgekehrt für IN=4 IM=2 eine theoretische Funktion E'(t) und wertet diese aus, so findet man, daß auch hier die Kombinationen IN IM=IN-1 Fehler zeigen, die zum Teil über 100 % liegen, wogegen die Fehler bei den übrigen Kombinationen in der Reihenfolge IN=2 IM=0 , IN=3 IM=1 abnehmen, um bei IN=4 IM=2 ein Minimum von 3 % zu erreichen. In Tabelle 10 sind die theoretischen Konstanten mit den berechneten zu vergleichen. Die Methode liefert innerhalb der Fehlergrenzen die theoretischen Werte.

	theoretisch	berechnet
x_1	$5{,}290 \cdot 10^{-4}$	$5{,}272 \cdot 10^{-4} \pm 3$ %
x_2	$-2{,}239 \cdot 10^{-3}$	$-2{,}232 \cdot 10^{-3} \pm 3$ %
x_3	$2{,}716 \cdot 10^{-3}$	$2{,}705 \cdot 10^{-3} \pm 3$ %
x_4	$-1{,}004 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}998 \cdot 10^{-3} \pm 3$ %
x_5	-1,773	-1,771 ± 1 %
x_6	0,771	0,789 ± 1 %

Tabelle 10

λ_a [nm]	IN=2 IM=0	IN=3 IM=1	IN=4 IM=2
		G = 100 %	
250	0.264	0.269	0.272
280	0.283	0.278	-
290	0.286	0.279	0.280
300	0.284	0.291	0.282
310	0.297	0.302	0.284
313	0.297	0.300	0.289
320	0.307	0.304	0.294
330	0.299	0.298	0.275
			0.282 ± 0.004
		G = 1 %	
250	0.264	0.269	0.272
280	0.283	0.281	-
290	0.286	0.279	0.278
300	0.284	0.291	0.282
310	0.289	0.287	0.266
313	0.297	0.296	0.290
320	0.303	0.303	0.291
330	0.308	0.304	0.290
			0.281 ± 0.003
		G = 0,01 %	
250	0.268	0.268	0.270
280	0.279	0.279	-
290	0.285	0.284	0.283
300	0.288	0.287	0.279
310	0.293	0.291	0.280
313	0.294	0.292	0.278
320	0.296	0.293	0.279
330	0.299	0.296	0.278
			0.278 ± 0.002
		experimenteller Sollwert:	0.279

Tabelle 11: Extinktionen am isosbestischen Punkt

Damit ist gezeigt worden, daß die Differentialgleichungen, für welche die prozentualen Standardabweichungen der Konstanten Minima zeigen, und bei denen die verschiedenen Auswerteverfahren innerhalb der Fehlerschranken übereinstimmende Ergebnisse liefern, als gute Näherung für den funktionellen Zusammenhang zwischen den Meßgrößen anzusehen sind.

Das bedeutet, daß für den vorliegenden Versuch die Differentialgleichungen mit den Kombinationen IN=2 IM=0 , IN=3 IM=1 und IN=4 IM=2 die Meßreihe gut beschreiben. Wie kann man nun aber entscheiden, welche der drei Differentialgleichungen die beste Näherung darstellt? -- Man berechnet zunächst mit Hilfe der Bedingung

$$\sum_{i=1}^{IN} x_i E_\alpha^{i-1} = 0 \qquad (71)$$

die photostationären Extinktionen. Dabei erhält man IN Nullstellen, wovon IN-1 jedoch zugleich Nullstellen des Nenners der Differentialgleichung (68) sind. Somit hat die Funktion

$$\left\{ \sum_{i=1}^{IN} x_i E_\alpha^{i-1} \right\} / \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{IM} x_{i+IN} E_\alpha^{i} \right\}$$

genau eine Nullstelle, und diese ist die gesuchte photostationäre Extinktion $E_{\alpha\infty}$. Daraus kann man wiederum mit

$$E_i = E_{\alpha\infty} / M_\alpha \qquad (37b)$$

die Extinktion am isosbestischen Punkt berechnen.

In Tabelle 11 sind die berechneten Extinktionen am isosbestischen Punkt zusammengestellt. Zunächst wurden die Meßwerte nicht vorkorrigiert (G = 100 %); bei den beiden weiteren Kolonnen wurde auf G = 1 % und G = 0,01 % vor-

korrigiert. Man erkennt deutlich, daß für IN=2 IM=0 die E_i-Werte einen systematischen Gang zeigen, der besonders für G = 0,01 % deutlich wird. Dieser Gang wird bei IN=3 IM=1 nur unwesentlich verringert, für IN=4 IM=2 ist er nicht mehr wahrzunehmen. Der mit der letzteren Kombination berechnete Mittelwert $E_i = 0.278 \pm 0.002$ stimmt ausgezeichnet mit dem experimentellen Sollwert $E_i = 0.279$ überein.

Es spricht also alles dafür, daß die Differentialgleichung

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{1}{1-R\cdot 10^{-E'}} \cdot \frac{x_1+x_2E_\alpha+x_3E_\alpha^2+x_4E_\alpha^3}{1+x_5E_\alpha+x_6E_\alpha^2} \qquad (67)$$

die Photoisomerisation von Azobenzol am besten beschreibt.

Wie läßt sich dann aber erklären, daß man bereits aus der einfachen Differentialgleichung mit IN=2 IM=0 das Verhältnis der Quantenausbeuten sehr genau bestimmen kann, und daß zudem die Standardabweichungen für x_1 und x_2 so gering sind? --

Man kann die Differentialgleichung (67) umformen zu

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{1}{1-R\cdot 10^{-E'}} \left\{ \underbrace{\frac{1}{x_6}\left(x_3 - \frac{x_4x_5}{x_6}\right)}_{y_1} + \underbrace{\frac{x_4}{x_6}}_{y_2} E_\alpha + R_\alpha(E_\alpha) \right\} \qquad (73)$$

mit dem Restglied

$$R_\alpha(E_\alpha) = \frac{E_\alpha\left\{x_2 - \frac{x_4}{x_6} - \frac{x_5}{x_6}\left(x_3 - \frac{x_4x_5}{x_6}\right)\right\} + x_1 - \frac{1}{x_6}\left(x_3 - \frac{x_4x_5}{x_6}\right)}{1 + x_5E_\alpha + x_6E_\alpha^2} \qquad (73a) .$$

In Tabelle 12 sind die Konstanten y_1 und y_2 und das Restglied zu finden.

λ_α[nm]	y_1[10^{-3}]	$-y_2$[10^{-3}]	$R_\alpha(E_\alpha)$ 10^{-3}	$R_\alpha(E_{\alpha\infty})$ 10^{-3}
250	0,625	1,315	+0,002	-0,0002
290	0,539	1,325	-0,020	-0,0001
300	0,535	1,281	+0,016	+0,0002
310	0,513	1,281	-0,003	+0,0005
313	0,498	1,273	-0,031	+0,0014
320	0,453	1,278	-0,024	+0,0022
330	0,366	1,275	+0,015	+0,0003

Tabelle 12: Korrekturglieder, Versuch 1 an Azobenzol

Das Korrekturglied R_α liegt zu Beginn der Photoreaktion bei ungefähr 4 % und sinkt im photostationären Zustand auf unter 0,5 % von y_1 ab. Wenn man also aus den photostationären Extinktionen das Verhältnis der Quantenausbeuten bestimmt, begeht man einen Fehler, der unter 1 % liegt. Verwendet man jedoch die gesamte Extinktions-Zeit-Funktion, so macht sich das Restglied besonders zu Beginn der Reaktion bemerkbar. Da das Restglied maximal ca. 4 % der übrigen Summanden ausmacht, dürfte der Fehler, den man mit der einfachen Differentialgleichung begeht, bei ca. 10 % liegen. Dies ist tatsächlich auch die Fehlerschranke für die errechneten E_i-Werte.

λ_α[nm]	Azobenzol Versuch 2	λ_α[nm]	Chalkon
250	0,320	240	0,566
290	0,330	260	0,569
300	0,331	280	0,574
310	0,335	300	0,575
313	0,337	313	0,567
320	0,337	320	0,571
330	0,341		

Tabelle 13: E_i-Werte

Auch bei Versuch 2 an Azobenzol und bei Chalkon verringert sich der Gang merklich (Tabelle 13), verschwindet jedoch nicht völlig. Dies könnte man darauf zurückführen, daß sich bei diesen Versuchen bereits Löschreaktionen eines zusätzlichen Triplettzustandes bemerkbar machen.

Auch die folgenden "Diagonalteste" sprechen für die Annahme, daß die Differentialgleichung IN=4 IM=2 den funktionellen Zusammenhang der Meßwerte ausgezeichnet beschreibt:

So ist z.B. die Quotientendifferenz $D_\alpha = 2x_3/x_4 - 3x_5/x_6$ wellenlängenabhängig, und es gilt

$$D_\alpha/D' = q_\alpha/q' \qquad (74) .$$

In Tabelle 14 werden die berechneten Quotienten D_α/D' mit den theoretischen q_α/q'-Werten verglichen.

Azobenzol

λ_α [nm]	D_α/D' Vers.1	D_α/D' Vers.2	q_α/q'
250	-0,292	-0,304	-0,328
290	0,355	0,393	0,396
300	0,678	0,691	0,694
310	0,924	0,942	0,938
320	1,031	1,038	1,038
330	0,948	0,958	0,951

Chalkon

λ_α [nm]	D_α/D'	q_α/q'
240	-0,431	-0,438
260	-0,246	-0,249
280	0,360	0,378
300	0,859	0,872
330	0,588	0,574

Tabelle 14

Weiter gelten die Beziehungen

$$-\frac{x_5}{2x_6\varepsilon_B} = m_B\left(\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} - 1\right) + c_o \qquad (75a)$$

$$-\frac{x_5}{2x_6\varepsilon_A} = m_A\left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} - 1\right) + c_o \qquad (75b)$$

$$m_A + m_B = c_o \qquad (75c)\ ,$$

wobei die Faktoren m_A und m_B wellenlängenunabhängig sind. So erhält man z.B. im Diagramm

$$-x_5/x_6\varepsilon_B = f(\varepsilon_A/\varepsilon_B - 1)$$

eine Gerade mit der Steigung $2m_B$ und der Verschiebung $2b_B=2c_o$. Abbildung 11 zeigt eine solche Gerade für den Versuch 1 von

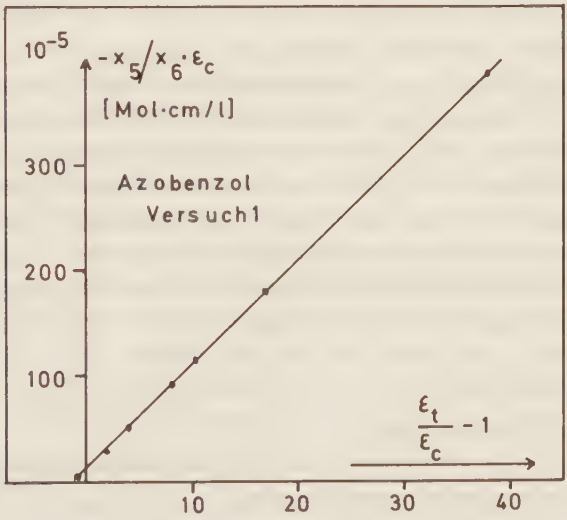


Abbildung 11

Azobenzol. Die Steigungen und Verschiebungen für alle Geraden sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

	c_o [10^{-5}]	b_c [10^{-5}]	m_c [10^{-5}]	b_t [10^{-5}]	m_t [10^{-5}]	m_c+m_t [10^{-5}]
Azobenzol						
Versuch 1	6,4	6,9	4,95	6,5	1,50	6,5
Versuch 2	7,4	8,2	4,96	7,7	2,57	7,5
Chalkon	6,1	6,0	4,3	6,1	1,9	6,2

Tabelle 15

Die Theorie fordert, daß die beiden Verschiebungen b_c und b_t und die Summe der Steigungen m_c+m_t stets die eingesetzte Gesamtkonzentration c_o der Isomeren ergeben. Daß auch diese Bedingung recht gut erfüllt ist, zeigt ebenfalls, daß die Konstanten sehr genau bestimmt werden konnten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bereits die einfache zweikonstantige Differentialgleichung, die nur auf monomolekularen Reaktionen beruht, die Meßwerte sehr gut beschreibt. Nimmt man einen Löschmechanismus für zwei Tripletts hinzu, so lassen sich auch die geringen Abweichungen weitgehend beseitigen. Diese eventuellen Triplett-Reaktionen sind stark von der Vorbehandlung des Lösungsmittels abhängig. So können z.B. geringste Bromspuren, die bei der Methanolreinigung mit überdestilliert worden sind, die Lebensdauer der Triplettzustände und damit die Wahrscheinlichkeit für Löschreaktionen merklich beeinflussen.

+) Der Index t bezieht sich auf das trans-Isomere, der Index c auf das cis-Isomere.

V. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Substanzen [+)]

a) Azobenzol

Azobenzol der Firma Merck, Darmstadt, wurde aus n-Hexan umkristallisiert (Fp. 68°C). Dieses Präparat enthält kaum noch cis-Azobenzol und kann für die Bestrahlungsversuche direkt eingesetzt werden.

trans-Azobenzol:

8 g reines Azobenzol werden in 100 ml Petroläther (100 - 140°C) im Dunkeln 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fällt reinstes trans-Azobenzol aus, das bei Rotlicht abgefrittet wird (Fp. 68°C). Auch in extrem starker Konzentration ist dünnschichtchromatographisch keine Verunreinigung des trans-Azobenzols mehr festzustellen.

cis-Azobenzol: [19)]

1 g trans-Azobenzol werden in 50 ml Petroläther (50 - 70°C) gelöst und 40 Minuten mit einem HPK 125 - Quecksilber-Hochdruckbrenner aus 20 cm Entfernung bestrahlt. Von jetzt ab wird nur noch bei Rotlicht gearbeitet. Die bestrahlte Lösung filtriert man durch eine neutrale Al_2O_3-Säule, die auf 0°C gekühlt ist. Man wäscht die Säule mit 300 ml Petroläther und eluiert dann das cis-Azobenzol mit 50 ml Äther. Diese ätherische Lösung wird 12 Stunden bei 0°C über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem der Äther bei Eiskühlung am Rotationsverdampfer abgezogen worden ist, nimmt man den Rückstand mit wenig Methanol auf. Bei -25°C kristallisiert reines cis-Azobenzol aus (Fp. 41°C). Dünnschichtchromatographisch ist erst bei sehr

---

[+)] Fräulein Ingrid Glas danke ich herzlich für die Hilfe bei allen präparativen Arbeiten.

starker Konzentration eine äußerst geringe Verunreinigung durch trans-Azobenzol nachzuweisen.

Spektren (Abbildung 12):

Der isosbestische Punkt für die Isomerisation liegt bei λ_i = 268,2 nm. Dort ist der Extinktionskoeffizient ε_i = (4330 ± 40) l/Mol·cm. Die Konzentration der reinen Lösungen von trans- und cis-Azobenzol wird nicht aus der Einwaage, sondern aus der Extinktion am isosbestischen Punkt bestimmt.

b) Chalkon = Benzalacetophenon

Das Rohprodukt gewinnt man durch Kondensation von Acetophenon und Benzaldehyd[20]. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol und Petroläther erhält man Chalkon mit dem Fp. 56°C. Die R_f-Werte von cis- und trans-Chalkon unterscheiden sich so wenig, daß ein Gemisch der beiden Isomeren dünnschichtchromatographisch nicht zu trennen ist.

trans-Chalkon:

Reines trans-Chalkon wird nach demselben Verfahren wie trans-Azobenzol aus dem Rohprodukt gewonnen -- Fp. 58°C.

cis-Chalkon: [21]

20 g trans-Chalkon werden in 30 ml n-Pentan aufgeschlemmt und drei Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Von nun an wird bei Rotlicht gearbeitet. Die Lösung wird zwei Stunden bei -20°C im Kryostaten aufbewahrt und dann vom Bodensatz abgegossen. Nach zwei Tagen fallen bei -28°C zitronengelbe cis-Chalkon-Kristalle aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isooctan erhält man ein Produkt mit Fp. 41°C. Der Schmelzpunkt von 45 - 46°C, wie er von R.E.LUTZ und R.H.JORDAN[21] angegeben wurde, konnte nicht erreicht werden. Im Gegensatz zu den obigen Autoren zeigt das eben beschriebene Präparat bei 290 nm nur ein ganz schwach ausgeprägtes

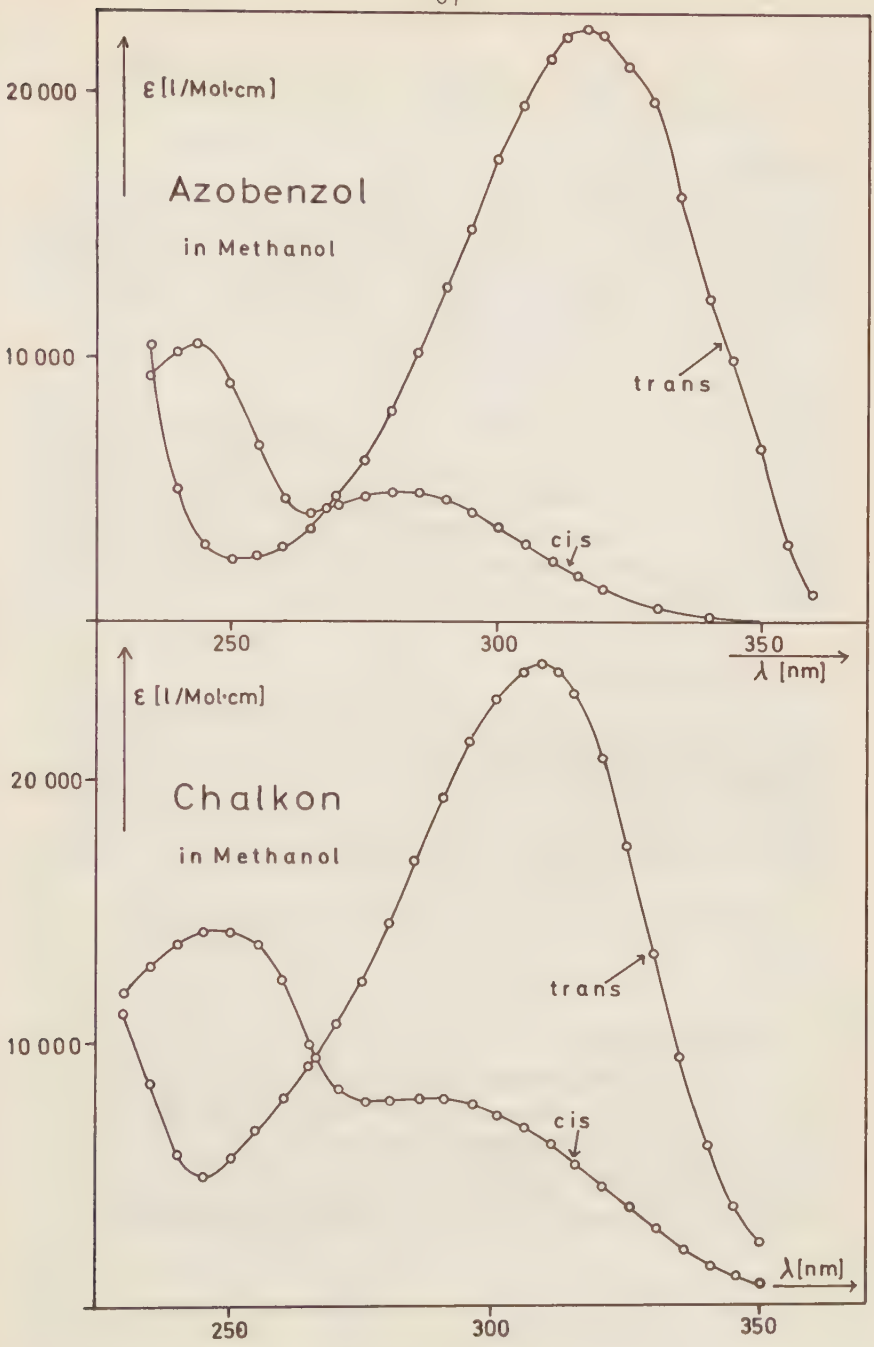


Abbildung 12: UV-Spektren

Maximum. (Verunreinigungen durch trans-Chalkon heben das Maximum deutlich an.)

Spektren (Abbildung 12):

Der Extinktionskoeffizient am isosbestischen Punkt bei λ_i = 266,3 nm ist ε_i = (9460 ± 30) l/Mol·cm. Auch bei Chalkon wird die Konzentration der reinen Isomerenlösungen aus der Extinktion am isosbestischen Punkt berechnet.

c) Methanol

Das Rohprodukt der BASF wurde nach einem Verfahren von B.NICKEL[22] gereinigt. -- 4 l Methanol werden 20 Stunden mit 30 ml Brom am Rückfluß gekocht. Das überschüssige Brom fällt man danach mit Natriumhydroxid aus. Die anschließende fraktionierte Destillation ergibt Methanol, das spektral durchlässiger ist als Merck'sches Uvasol.

2. Spektralapparate

Die UV-Spektren wurden in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer DMR 21 der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, aufgenommen. Mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12 wurden die Extinktionen punktweise gemessen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem "analytical NMR-Spectrometer A60A", Varian Associates, aufgenommen.

3. Strahlungsquelle

Als Lichtquelle für die Bestrahlung diente ein Hochdruck-Quecksilberdampf-Strahler HPK 125, Deutsche Philips GmbH. Dieser wurde über eine Drossel mit einer auf 1 % stabilisierten 220 Volt-Wechselspannung betrieben. Vor den Versuchen wurde die Lampe jeweils 10 Stunden eingebrannt; man

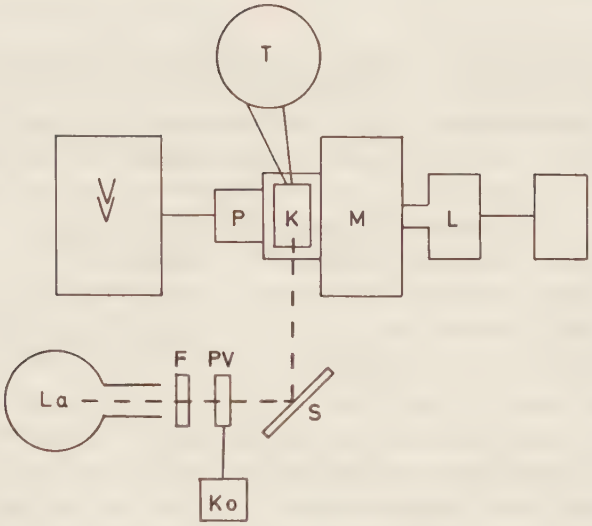


Abbildung 13:

T	Thermostat
K	Küvettenhaus
M	Doppelmonochromator
P	Photoempfänger mit Verstärker
L	Lampe mit Versorgungsanlage
S	Aluminiumspiegel
La	HPK 125 mit Versorgungsanlage
F	Interferenzfilter
PV	Photoverschluß
Ko	Konstanter

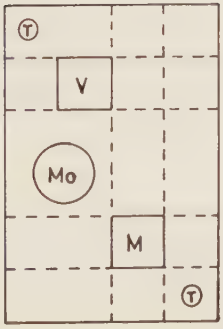


Abbildung 13a:

Mo	Motor
M	Meßküvette
V	Vergleichsküvette
T	Thermostatenanschlüsse

erreicht damit, daß die Strahlungsintensität auf besser als 1 % konstant blieb.

4. Apparatur für photokinetische Messungen (Abbildung 13)

Um jegliches Streulicht auszuschließen, wird die Lösung in einer Viersichtküvette (Fa. Hellma, Müllheim/Baden) direkt im Küvettenhaus des Zeiss Spektralphotometers bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer kann mit einem elektronischen Photoverschluß (Compur-Werk, München) auf besser als 0,3 % genau reproduziert werden. Dieser Photoverschluß wird mit einer Spannung von 4,0 V ± 1 % ausgelöst, welche man an einem Konstanter abgreift (T2 1503 Gossen GmbH, Erlangen).

Abbildung 13a zeigt die Aufsicht auf den Küvettenhalter. Dieser Aluminium-Block ist an den Umlauf eines Thermostaten anschließbar. Unter der Meßküvette befindet sich im Block eine von einem Spielzeugmotor angetriebene, rotierende Magnetplatte. Auf diese Weise kann die Lösung in der Meßküvette durch einen in Glas eingeschmolzenen Magneten laufend gerührt werden.

VI. ANHANG

1. Herleitung der Formeln

Um die Extinktions-Zeit-Abhängigkeit zu untersuchen, stellt man ein Reaktionsschema für die Isomerisation auf, wie es in Kapitel II beschrieben wurde. Man benötigt weiter folgende Gleichungen aus dem Hauptteil:

Dunkelreaktion $$\dot{\lambda}_k = k_k \prod_{i=1}^{n'} c_i^{|\nu_{ki}|} \qquad (11)$$

Photoreaktion $$\dot{\lambda}_k = I_{\text{Abs A}} \qquad (12)$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{r} \nu_{ki} \dot{\lambda}_k \qquad (13)$$

$$E_\alpha = q_\alpha c_A + p_\alpha \qquad (34)$$

$$q_\alpha = \varepsilon_A - \varepsilon_B \qquad (34a)$$

$$p_\alpha = \varepsilon_B c_o \qquad (34b)$$

In dem folgenden Schema wird zunächst der Grundmechanismus behandelt, bei dem die Isomerisation sowohl über zwei Triplettsysteme als auch direkt aus dem 1. angeregten Singulettzustand möglich ist. Dieser Mechanismus wird dann jeweils durch die Reaktionsblöcke I bis V erweitert.

Mechanismus	c_A	$c_{A''}$	$c_{A'}$	$c_{TA'}$	c_{TA}	c_B	$c_{B''}$	$c_{B'}$	$c_{TB'}$	c_{TB}	c_T	$\dot{\lambda}_k$
$A \xrightarrow{h\nu} A''$	-1	1										$I_{Abs\,A}$
$A'' \xrightarrow{1} A'$		-1	1									$k_1 c_{A''}$
$A' \xrightarrow{2} A$	1		-1									$k_2 c_{A'}$
$A' \xrightarrow{3} B$			-1			1						$k_3 c_{A'}$
$A' \xrightarrow{4} TA'$			-1	1								$k_4 c_{A'}$
$TA' \xrightarrow{5} TA$				-1	1							$k_5 c_{TA'}$
$B \xrightarrow{h\nu} B''$						-1	1					$I_{Abs\,B}$
$B'' \xrightarrow{6} B'$							-1	1				$k_6 c_{B''}$
$B' \xrightarrow{7} B$						1		-1				$k_7 c_{B'}$
$B' \xrightarrow{8} A$	1							-1				$k_8 c_{B'}$
$B' \xrightarrow{9} TB'$								-1	1			$k_9 c_{B'}$
$TB' \xrightarrow{10} TB$									-1	1		$k_{10} c_{TB'}$
$TA \xrightarrow{11} TB$					-1					1		$k_{11} c_{TA}$
$TB \xrightarrow{12} TA$					1					-1		$k_{12} c_{TB}$
$TA \xrightarrow{13} A$	1				-1							$k_{13} c_{TA}$
$TB \xrightarrow{14} B$						1				-1		$k_{14} c_{TB}$

	c_A	$c_{A''}$	$c_{A'}$	$c_{TA'}$	c_{TA}	c_B	$c_{B''}$	$c_{B'}$	$c_{TB'}$	c_{TB}	c_T	$\dot{\lambda}_k$
Ergänzungs-mechanismus I												
$TA \xrightarrow{15} T$					-1						1	$k_{15}c_{TA}$
$TB \xrightarrow{16} T$										-1	1	$k_{16}c_{TB}$
$T \xrightarrow{17} A$	1										-1	$k_{17}c_T$
$T \xrightarrow{18} B$						1					-1	$k_{18}c_T$
Ergänzungs-mechanismus II												
$A'+B \xrightarrow{19} A+B'$	1		-1			-1		1				$k_{19}c_{A'}c_B$
$A+B' \xrightarrow{20} A'+B$	-1		1			1		-1				$k_{20}c_Ac_{B'}$
Ergänzungs-mechanismus III												
$TA+A \xrightarrow{21} 2\,A$	-1+2				-1							$k_{21}c_Ac_{TA}$

	c_A	$c_{A''}$	$c_{A'}$	$c_{TA'}$	c_{TA}	c_B	$c_{B''}$	$c_{B'}$	$c_{TB'}$	c_{TB}	c_T	$\dot{\lambda}_k$
Ergänzungs-mechanismus IV												
$TA+A \xrightarrow{21} 2A$	-1+2				-1							$k_{21}c_Ac_{TA}$
$TB+B \xrightarrow{32} 2B$						-1+2				-1		$k_{32}c_Bc_{TB}$
Ergänzungs-mechanismus V												
$TA+A \xrightarrow{21} 2A$	-1+2				-1							$k_{21}c_Ac_{TA}$
$TA+A \xrightarrow{22} A+B$	-1+1				-1	1						$k_{22}c_Ac_{TA}$
$TA+A \xrightarrow{23} 2B$	-1				-1	2						$k_{23}c_Ac_{TA}$
$TA+B \xrightarrow{24} 2A$	2				-1	-1						$k_{24}c_Bc_{TA}$
$TA+B \xrightarrow{25} A+B$	1				-1	-1+1						$k_{25}c_Bc_{TA}$
$TA+B \xrightarrow{26} 2B$					-1	-1+2						$k_{26}c_Bc_{TA}$
$TB+A \xrightarrow{27} 2A$	-1+2									-1		$k_{27}c_Ac_{TB}$
$TB+A \xrightarrow{28} A+B$	-1+1					1				-1		$k_{28}c_Ac_{TB}$
$TB+A \xrightarrow{29} 2B$	-1					2				-1		$k_{29}c_Ac_{TB}$
$TB+B \xrightarrow{30} 2A$	2					-1				-1		$k_{30}c_Bc_{TB}$
$TB+B \xrightarrow{31} A+B$	1					-1+1				-1		$k_{31}c_Bc_{TB}$
$TB+B \xrightarrow{32} 2B$						-1+2				-1		$k_{32}c_Bc_{TB}$

a) Grundmechanismus

Auf sämtliche angeregten Zustände wird die Bodenstein-Hypothese angewendet.

$$\frac{dc_{A''}}{dt} = I_{Abs\,A} - k_1 c_{A''} = 0 \qquad (A1) \longrightarrow c_{A''} = I_{Abs\,A}/k_1 \quad (A2)$$

$$\frac{dc_{B''}}{dt} = I_{Abs\,B} - k_6 c_{B''} = 0 \qquad (A3) \longrightarrow c_{B''} = I_{Abs\,B}/k_6 \quad (A4)$$

$$\frac{dc_{A'}}{dt} = k_1 c_{A''} - (k_2+k_3+k_4)c_{A'} = 0 \quad (A5) \xrightarrow{(A1)} c_{A'} = \frac{I_{Abs\,A}}{k_2+k_3+k_4} \quad (A6)$$

$$\frac{dc_{B'}}{dt} = k_6 c_{B''} - (k_7+k_8+k_9)c_{B'} = 0 \quad (A7) \xrightarrow{(A3)} c_{B'} = \frac{I_{Abs\,B}}{k_7+k_8+k_9} \quad (A8)$$

$$\frac{dc_{TA'}}{dt} = k_4 c_{A'} - k_5 c_{TA'} = 0 \quad (A9) \longrightarrow c_{TA'} = \frac{k_4}{k_5} c_{A'} \quad (A10)$$

$$\frac{dc_{TB'}}{dt} = k_9 c_{B'} - k_{10} c_{TB'} = 0 \quad (A11) \longrightarrow c_{TB'} = \frac{k_9}{k_{10}} c_{B'} \quad (A12)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_{TA}}{dt} &= k_5 c_{TA'} - k_{11} c_{TA} + k_{12} c_{TB} - k_{13} c_{TA} = 0 \quad (A13) \\ \frac{dc_{TB}}{dt} &= k_{10} c_{TB'} + k_{11} c_{TA} - k_{12} c_{TB} - k_{14} c_{TB} = 0 \quad (A14) \end{aligned}\right\} \xrightarrow{(A9)(A11)}$$

$$c_{TA} = \frac{k_4(k_{12}+k_{14})c_{A'} + k_9 k_{12} c_{B'}}{(k_{11}+k_{13})(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}} \qquad (A15)$$

$$c_{TB} = \frac{k_4 k_{11} c_{A'} + k_9(k_{11}+k_{13})c_{B'}}{(k_{11}+k_{13})(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}} \qquad (A16)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = - I_{Abs\,A} + k_2 c_{A'} + k_8 c_{B'} + k_{13} c_{TA} \quad (A17) \quad \xrightarrow{(A6)(A8)(A15)}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = - \frac{I_{Abs\,A}}{k_2+k_3+k_4} \left\{ k_3 + k_4 - \frac{k_4 k_{13}(k_{12}+k_{14})}{(k_{11}+k_{13})(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}} \right\}$$

$$+ \frac{I_{Abs\,B}}{k_7+k_8+k_9} \left\{ k_8 + \frac{k_9 k_{12} k_{13}}{(k_{11}+k_{13})(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}} \right\} \quad (A18)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = - \varphi_A^A I_{Abs\,A} + \varphi_A^B I_{Abs\,B} \quad (A19)$$

Die gesamte absorbierte Intensität ist:

$$I_{Abs} = I_{Abs\,A} + I_{Abs\,B} \quad (A20)$$

weiter gilt: $I_{AbsA} / I_{AbsB} = \varepsilon'_A c_A / \varepsilon'_B c_B \quad (A21)$

Aus dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz folgt:

$$\lg \frac{I_o}{I} = \lg \frac{I_o}{I_o - I_{Abs}} = E' = \varepsilon'_A c_A + \varepsilon'_B c_B \quad (A22)$$

(A20)(A21)(A22) $\longrightarrow$

$$I_{AbsA} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \varepsilon'_A c_A \quad (A23)$$

$$I_{AbsB} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \varepsilon'_B c_B \quad (A24)$$

$\xrightarrow{(A19)}$

$$\frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \left\{ - \varphi_A^A \varepsilon'_A c_A + \varphi_A^B \varepsilon'_B c_B \right\}$$

Für die Isomerisation gilt: $c_A + c_B = c_o$ (A26)

(A25) $\longrightarrow$

$$\frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \left\{ -(\varphi_A^A \varepsilon'_A + \varphi_A^B \varepsilon'_B) c_A + \varphi_A^B \varepsilon'_B c_o \right\} \quad (A27)$$

$$\longrightarrow \quad \frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} (a c_A + b) \quad (A28) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(26)} \; ^{+)}$$

$$a = -(\varphi_A^A \varepsilon'_A + \varphi_A^B \varepsilon'_B) \quad (A28a) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(26a)}$$

$$b = \varphi_A^B \varepsilon'_B c_o \quad (A28b) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(26b)}$$

(A28) $\xrightarrow{(34)}$

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} (x_1 + x_2 E_\alpha) \quad (A29) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(35)}$$

$$x_1 = (b q_\alpha - a p_\alpha) I_o \quad (A29a) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(35a)}$$

$$x_2 = a I_o \quad (A29b) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(35b)}$$

photostationärer Zustand:

$$\frac{dE_{\alpha\infty}}{dt} = 0 \xrightarrow{(A29)} E_{\alpha\infty} = -\frac{x_1}{x_2} = -\frac{b}{a} q_\alpha + p_\alpha \quad (A31)$$

+) Die unterstrichenen Zahlen verweisen auf die Nummerierung im Hauptteil.

(A28a)(A28b)(34a)(34b) ⟶

$$E_{\alpha\infty} = \frac{\varepsilon_A\varepsilon'_B\varphi_A^B + \varepsilon_B\varepsilon'_A\varphi_A^A}{\varphi_A^A\varepsilon'_A + \varphi_A^B\varepsilon'_B}\, c_o \qquad (A32)$$

$$E_i = \varepsilon_i\, c_o \qquad (A33)$$

(A32) $\xrightarrow{(A33)}$

$$E_{\alpha\infty} = M_\alpha\, E_i \qquad (A34) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(37)}$$

mit

$$M_\alpha = \frac{\varepsilon_A\varepsilon'_B\varphi_A^B + \varepsilon_B\varepsilon'_A\varphi_A^A}{\varphi_A^A\varepsilon'_A + \varphi_A^B\varepsilon'_B}\,\frac{1}{\varepsilon_i} \qquad (A34a) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(37a)}$$

$$\frac{M_\alpha}{M'} = \frac{\varepsilon_A\varepsilon'_B\varphi_A^B + \varepsilon_B\varepsilon'_A\varphi_A^A}{\varepsilon'_A\varepsilon'_B(\varphi_A^A+\varphi_A^B)} \qquad (A35)$$

⟶

$$\frac{\varphi_A^A}{\varphi_A^B} = -\frac{\varepsilon_A/\varepsilon'_A - M_\alpha/M'}{\varepsilon_B/\varepsilon'_B - M_\alpha/M'} \qquad (A36) \quad ===\Rightarrow \quad \underline{(38)}$$

Überlagert sich der Photoisomerisation noch eine Dunkelisomerisation B $\xrightarrow{k}$ A , so wird (A28) zu:

$$\frac{dc_A}{dt} = I_o\,\frac{1-10^{-E'}}{E'}\,(a\,c_A + b) + k c_B \qquad (A37)$$

$$\xrightarrow{(A26)} \quad \frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} (a c_A + b) + k(c_A - c_o) \qquad (A38)$$

photostationärer Zustand: $\frac{dc_{A\infty}}{dt} = 0$ (A39) $\longrightarrow$

$$c_{A\infty} = \frac{kc_o + bI_o \frac{1-10^{-E'}}{E'}}{k - aI_o \frac{1-10^{-E'}}{E'}} \qquad (A40)$$

$$E_{a\infty} = q_a c_{A\infty} + p_a \qquad (A41)$$

$\Longrightarrow$ (39)

b) Grundmechanismus + Ergänzungsmechanismus I

$$\frac{dc_{TA}}{dt} = k_5 c_{TA'} - k_{11} c_{TA} + k_{12} c_{TB} - k_{13} c_{TA} - k_{15} c_{TA} = 0 \qquad (A42)$$

$$\frac{dc_{TB}}{dt} = k_{10} c_{TB'} + k_{11} c_{TA} - k_{12} c_{TB} - k_{14} c_{TB} - k_{16} c_{TB} = 0 \qquad (A43)$$

$\xrightarrow{(A9)(A11)}$

$$c_{TA} = \frac{k_4(k_{12}+k_{14}+k_{16}) c_{A'} + k_9 k_{12} c_{B'}}{(k_{11}+k_{13}+k_{15})(k_{12}+k_{14}+k_{16}) - k_{11}k_{12}} \qquad (A44)$$

$$c_{TB} = \frac{k_4 k_{11} c_{A'} + k_9(k_{11}+k_{13}+k_{15}) c_{B'}}{(k_{11}+k_{13}+k_{15})(k_{12}+k_{14}+k_{16}) - k_{11}k_{12}} \qquad (A45)$$

$$\frac{dc_T}{dt} = k_{15}c_{TA} + k_{16}c_{TB} - (k_{17} + k_{18})c_T = 0 \qquad (A46)$$

$$\longrightarrow \qquad c_T = \frac{k_{15}c_{TA} + k_{16}c_{TB}}{k_{17} + k_{18}} \qquad (A47)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = - I_{AbsA} + k_2 c_{A'} + k_8 c_{B'} + k_{13}c_{TA} + k_{17}c_T \qquad (A48)$$

$\xrightarrow{(A47)}$

$$\frac{dc_A}{dt} = -I_{AbsA} + k_2 c_{A'} + k_8 c_{B'} + \left(k_{13} + \frac{k_{15}\cdot k_{17}}{k_{17}+k_{18}}\right)c_{TA} + \frac{k_{16}\cdot k_{17}}{k_{17}+k_{18}}\, c_{TB} \qquad (A49)$$

$\xrightarrow{(A44)(A45)}$

$$\frac{dc_A}{dt} = -I_{Abs} + c_{A'}\left\{k_2 + \frac{k_4(k_{12}+k_{14}+k_{16})\left(k_{13}+\frac{k_{15}\cdot k_{17}}{k_{17}+k_{18}}\right)+k_4 k_{11}\frac{k_{16}\cdot k_{17}}{k_{17}+k_{18}}}{(k_{12}+k_{14}+k_{16})(k_{11}+k_{13}+k_{15}) - k_{11}k_{12}}\right\}$$

$$+ c_{B'}\left\{k_8 + \frac{k_9 k_{12}\left(k_{13}+\frac{k_{15}\cdot k_{17}}{k_{17}+k_{18}}\right)+k_9(k_{11}+k_{13}+k_{15})\frac{k_{16}\cdot k_{17}}{k_{17}+k_{18}}}{(k_{12}+k_{14}+k_{16})(k_{11}+k_{13}+k_{15}) - k_{11}k_{12}}\right\} \qquad (A50)$$

$$\longrightarrow \qquad \frac{dc_A}{dt} = - I_{AbsA} + K_A c_{A'} + K_B c_{B'} \qquad (A51)$$

wobei K_A und K_B konzentrationsunabhängig sind.

$\xrightarrow{(A6)(A8)}$ $$\frac{dc_A}{dt} = - I_{AbsA}\left(1 - \frac{K_A}{k_2+k_3+k_4}\right) + I_{AbsB}\,\frac{K_B}{k_7+k_8+k_9} \qquad (A52)$$

$$\longrightarrow \qquad \frac{dc_A}{dt} = - I_{AbsA}\,\varphi_A^A + I_{AbsB}\,\varphi_A^B \qquad (A53)$$

Also sind auch für diesen Fall die Quantenausbeuten konzentrationsunabhängig. Die Differentialgleichung (A53) wird genau wie beim Grundmechanismus weiterbehandelt.

c) Grundmechanismus + Ergänzungsmechanismus II

$$\frac{dc_{A'}}{dt} = k_1 c_{A''} - (k_2+k_3+k_4)c_{A'} - k_{19}c_{A'}c_B + k_{20}c_A c_{B'} = 0 \quad (A54)$$

$$\frac{dc_{B'}}{dt} = k_6 c_{B''} - (k_7+k_8+k_9)c_{B'} + k_{19}c_{A'}c_B - k_{20}c_A c_{B'} = 0 \quad (A55)$$

$\xrightarrow{(A1)(A3)}$

$$c_{A'} = \frac{(k_7+k_8+k_9+k_{20}c_A)\, I_{AbsA} + k_{20}\, c_A I_{AbsB}}{(k_2+k_3+k_4)(k_7+k_8+k_9) + k_{19}(k_7+k_8+k_9)c_B + k_{20}(k_2+k_3+k_4)c_A} \quad (A56)$$

$$c_{B'} = \frac{k_{19}\, c_B I_{AbsA} + (k_2+k_3+k_4+k_{19}c_B)\, I_{AbsB}}{(k_2+k_3+k_4)(k_7+k_8+k_9) + k_{19}(k_7+k_8+k_9)c_B + k_{20}(k_2+k_3+k_4)c_A} \quad (A57)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = - I_{AbsA} + k_2 c_{A'} + k_8 c_{B'} + k_{13} c_{TA} + k_{19}c_{A'}c_B - k_{20}c_A c_{B'} \quad (A58)$$

$\xrightarrow{(A15)}$

$$\frac{dc_A}{dt} = - I_{AbsA} + c_{A'}\left\{k_2 + k_{19}c_B + \frac{k_4(k_{12}+k_{14})\, k_{13}}{(k_{11}+k_{13})(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}}\right\}$$

$$+ c_{B'}\left\{k_8 - k_{20}c_A + \frac{k_9 k_{12} k_{13}}{(k_{11}+k_{13})(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}}\right\} \quad (A59)$$

(A56)(A57) $\longrightarrow$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{-I_{AbsA}\,(K_1+K_2c_A+K_3c_B) + I_{AbsB}\,(K_4+K_5c_A+K_6c_B)}{K_7 + K_8c_A + K_9c_B} \quad {}^{+)} \qquad (A60)$$

$$\varphi_A^A = \frac{K_1 + K_2c_A + K_3c_B}{K_7 + K_8c_A + K_9c_B} \qquad (A61)$$

$$\varphi_A^B = \frac{K_4 + K_5c_A + K_6c_B}{K_7 + K_8c_A + K_9c_B} \qquad (A62)$$

Die Quantenausbeuten hängen also von der Konzentration ab!

(A60) $\xrightarrow{(A23)(A24)(A26)}$ $\frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \frac{a+b\,c_A+c\,c_A^2}{d+e\,c_A}$ (A63)

$\xrightarrow{(34)}$

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{x_1+x_2E_\alpha+x_3E_\alpha^2}{1+x_4E_\alpha} \qquad (A64) \Longrightarrow (65)$$

mit

$$x_1 = I_o(aq^2-qbp+cp^2) \,/\, (dq-ep)$$
$$x_2 = I_o(qb-2pc) \,/\, (dq-ep)$$
$$x_3 = I_o\,c \,/\, (dq-ep)$$
$$x_4 = e \,/\, (dq-ep)$$

+) Die Konstanten K_i sind stets konzentrationsunabhängig.

d) Grundmechanismus + allgemeiner Triplettquenchmechanismus

$$dc_{TA} = k_5 c_{TA'} - k_{11} c_{TA} + k_{12} c_{TB} - k_{13} c_{TA}$$
$$-(k_{21}+k_{22}+k_{23}) c_A c_{TA} - (k_{24}+k_{25}+k_{26}) c_B c_{TA} = 0 \quad \text{(A65)}$$
$$K_{11} \qquad\qquad K_{12}$$

$$dc_{TB} = k_{10} c_{TB'} + k_{11} c_{TA} - k_{12} c_{TB} - k_{14} c_{TB}$$
$$-(k_{27}+k_{28}+k_{29}) c_A c_{TB} - (k_{30}+k_{31}+k_{32}) c_B c_{TB} = 0 \quad \text{(A66)}$$
$$K_{13} \qquad\qquad K_{14}$$

(A9)(A11) $\longrightarrow$

$$c_{TA} = \frac{k_4(k_{12}+k_{14}+K_{13}c_A+K_{14}c_B)c_{A'} + k_9 k_{12} c_{B'}}{(k_{11}+k_{13}+K_{11}c_A+K_{12}c_B)(k_{12}+k_{14}+K_{13}c_A+K_{14}c_B)-k_{11}k_{12}} \quad \text{(A67)}$$

$$c_{TB} = \frac{k_4 k_{11} c_{A'} + k_9(k_{11}+k_{13}+K_{11}c_A+K_{12}c_B)c_{B'}}{(k_{11}+k_{13}+K_{11}c_A+K_{12}c_B)(k_{12}+k_{14}+K_{13}c_A+K_{14}c_B)-k_{11}k_{12}} \quad \text{(A68)}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -I_{AbsA} + k_2 c_{A'} + k_8 c_{B'} + k_{13} c_{TA} + (k_{21}-k_{23}) c_A c_{TA}$$
$$+(2k_{24}+k_{25}) c_B c_{TA} + (k_{27}-k_{29}) c_A c_{TB} + (2k_{30}+k_{31}) c_B c_{TB} \quad \text{(A69)}$$

Fallunterscheidungen:

Ergänzung III

$k_{21} \neq 0$, k_{22} bis $k_{32} = 0 \longrightarrow K_{11} = k_{21}$ $K_{12} = K_{13} = K_{14} = 0$

$$\frac{dc_A}{dt} = -I_{AbsA} + k_2 c_{A'} + k_8 c_{B'} + (k_{13} + k_{21} c_A) c_{TA} \quad \text{(A70)}$$

$$(A67) \longrightarrow \quad c_{TA} = \frac{k_4(k_{12}+k_{14})c_{A'} + k_9 k_{12} c_{B'}}{(k_{11}+k_{13}+k_{21}c_A)(k_{12}+k_{14}) - k_{11}k_{12}} \qquad (A71)$$

$$(A70) \xrightarrow{(A71)(A6)(A8)}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{-I_{AbsA}(K_{15}+K_{16}c_A) + I_{AbsB}(K_{17}+K_{18}c_A)}{K_{19}+K_{20}c_A} \qquad (A72)$$

$$\xrightarrow{(A23)(A24)(A26)} \quad \frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \frac{a+b\,c_A+c\,c_A^2}{d+e\,c_A} \qquad (A73)$$

weiter siehe Teil c).

Ergänzung IV

$k_{21}, k_{32} \neq 0 \quad k_{22}$ bis $k_{31} = 0$; $K_{11}=k_{21}, K_{14}=k_{32}, K_{12}=K_{13}=0$

$$(A67) \longrightarrow \quad c_{TA} = \frac{k_4(k_{12}+k_{14}+k_{32}c_B)c_{A'} + k_9 k_{12} c_{B'}}{(k_{11}+k_{13}+k_{21}c_A)(k_{12}+k_{14}+k_{32}c_B) - k_{11}k_{12}} \qquad (A74)$$

$$(A70) \xrightarrow{(A67)(A6)(A8)}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{-I_{AbsA}(K_{21}+K_{22}c_A+K_{23}c_B) + I_{AbsB}(K_{24}+K_{25}c_A+K_{26}c_B)}{(k_{11}+k_{13}+k_{21}c_A)(k_{12}+k_{14}+k_{32}c_B) - k_{11}k_{12}} \qquad (A75)$$

$$\xrightarrow{(A23)(A24)(A26)} \quad \frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \frac{a+b\,c_A+c\,c_A^2}{d+e\,c_A+f\,c_A^2} \qquad (A76)$$

$$\xrightarrow{(34)}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \frac{x_1+x_2E+x_3E^2}{1+x_4E+x_5E^2} \qquad (A77) \Longrightarrow \underline{(66)}$$

$$x_1 = I_o q(aq^2-bqp+cp^2) \;/\; (dq^2-eqp+fp^2)$$
$$x_2 = I_o q(bq-2pc) \;/\; (dq^2-eqp+fp^2)$$
$$x_3 = I_o qc \;/\; (dq^2-eqp+fp^2)$$
$$x_4 = (eq-2pf) \;/\; (dq^2-eqp+fp^2)$$
$$x_5 = f \;/\; (dq^2-eqp+fp^2)$$

Ergänzung V

(A67)(A68)(A69) $\longrightarrow$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{-I_{AbsA}(K_{27}+K_{28}c_A+K_{29}c_B+K_{30}c_Ac_B)+I_{AbsB}(K_{31}+K_{32}c_A+K_{33}c_B+K_{34}c_Ac_B)}{K_{35}+K_{36}c_A+K_{37}c_B+K_{38}c_Ac_B} \qquad (A78)$$

(A23)(A24)(A26) $\longrightarrow$

$$\frac{dc_A}{dt} = I_o \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{a+b\,c_A+c\,c_A^2+d\,c_A^2}{e+f\,c_A+g\,c_A^2} \qquad (A79)$$

(34) $\longrightarrow$

$$\frac{dE_\alpha}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{x_1+x_2E_\alpha+x_3E_\alpha^2+x_4E_\alpha^3}{1+x_5E_\alpha+x_6E_\alpha^2} \quad (A80) \Longrightarrow \underline{(67)}$$

$$x_1 = I_o(aq^3-bq^2p+cqp^2-dp^3) \;/\; (gp^2-fqp+eq^2)$$
$$x_2 = I_o(bq^2-2pcq+3p^2d) \;/\; (gp^2-fqp+eq^2)$$
$$x_3 = I_o(cq-3pd) \;/\; (gp^2-fqp+eq^2)$$
$$x_4 = I_o d \;/\; (gp^2-fqp+eq^2)$$
$$x_5 = (fq-2gp) \;/\; (gp^2-fqp+eq^2)$$
$$x_6 = g \;/\; (gp^2-fqp+eq^2)$$

Die Konstanten a bis g sind wellenlängenunabhängig, und somit gilt dies auch für

$$x_4/x_6 = d/g \qquad (A81)$$

$$\left.\begin{aligned} x_3/x_4 &= \frac{c}{d}\, q_\alpha - 3p_\alpha \qquad (A82)\\ x_5/x_6 &= \frac{f}{g}\, q_\alpha - 2p_\alpha \qquad (A83)\end{aligned}\right\} \longrightarrow$$

$$D_\alpha = 2\,x_3/x_4 - 3\,x_5/x_6 = (2\,c/d - 3\,f/g)\,q_\alpha \qquad (A82)$$

$$\longrightarrow \qquad D_\alpha/D' = q_\alpha/q' \qquad (A83) \;\Longrightarrow\; \underline{(74)}$$

$$(A83) \xrightarrow{(34a)(34b)} \frac{x_5}{x_6} = \frac{f}{g}\,(\varepsilon_A - \varepsilon_B) - 2\varepsilon_B c_o \qquad (A84)$$

$$\longrightarrow \quad -\frac{x_5}{2x_6\varepsilon_B} = -\underbrace{\frac{f}{2g}}_{m_B}\left(\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} - 1\right) + c_o \quad (A84) \;\Longrightarrow\; \underline{(75a)}$$

$$\frac{x_5}{x_6\varepsilon_A} = -\frac{f}{g}\left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} - 1\right) - 2\,\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A}\,c_o \qquad (A85)$$

$$\longrightarrow \quad -\frac{x_5}{2x_6\varepsilon_A} = \underbrace{\left(\frac{f}{2g} + c_o\right)}_{m_A}\left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} - 1\right) + c_o \quad (A86) \;\Longrightarrow\; \underline{(75b)}$$

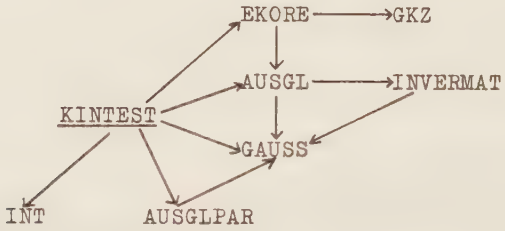
$$m_A + m_B = c_o \qquad (A87) \;\Longrightarrow\; \underline{(75c)}$$

2. Programme

Sämtliche Programme sind in FORTRAN IV [23] geschrieben. Um die Differentialgleichung

$$\frac{dE_a}{dt} = \frac{1-10^{-E'}}{E'} \cdot \frac{1}{1-R\cdot 10^{-E'}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{IN} x_i E_a^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^{IM} x_{i+IN} E_a^{i}}$$

zu untersuchen, wurde ein Programm KINTEST aufgestellt, dessen schematischer Verlauf im folgenden dargestellt ist.



Funktionen:

INT Interpolation nach Lagrange und Integration nach Simpson[12]

Subroutinen:

EKORE	Korrektur mit Hilfe der E-Diagramme
GKZ	Suchprogramm für die größte und kleinste Zahl
AUSGL	lineare Ausgleichsrechnung für mehrere Unbekannte[13][12]
GAUSS	Lösung eines linearen Gleichungssystems[12]
INVERMAT	Berechnung einer inversen Matrix[12]
AUSGLPAR	Berechnung eines Ausgleichsparabel[12]

```
      PROGRAM KINTEST
      DIMENSION LW(8),E(60),F(10,60),ES(60),TF1(4)
     1,TF2(4),ZF(10,4),ZFI(4),XP(7),YP(7),AP(3),X(10),XF(10)
     2,DU(2),DV(2),XX(13),STE(8),VE(8),WW(120,2)
      COMMON EW(60,8),T(60),W(120,10)
      REAL INT
      CALL NOTABORT
C M IST DIE ZAHL DER MESSPUNKTE
      READ 1,M
    1 FORMAT(I2)
      M1=M-1
      M2=M-2
      M3=M-3
C G IST DIE FEHLERSCHRANKE FUER DIE KORREKTUR MIT DER E-GERADEN
      READ 2,G,LD
    2 FORMAT(F4.2,1X,I1)
C EINLESEN DER WELLENLAENGEN
      DO 4 NW=1,8
      READ 3,LW(NW)
    3 FORMAT(I3)
    4 CONTINUE
C EINLESEN DER EXTINKTIONS-MESSWERTE
      DO 6 N=1,M
      READ 5,N,(EW(N,NW),NW=1,8)
    5 FORMAT(I2,8(1X,F4.3))
    6 CONTINUE
C BERECHNUNG DER BESTRAHLUNGSZEITEN
      T(1)=0.
      DO 7 N=2,M
    7 T(N)=T(N-1)+16.
C KORREKTUR MIT HILFE DER E-GERADEN
      CALL EKORE(LW,M,G,LD,STE,VE,6)
C BEGINN DER SCHLEIFE FUER DIE VERSCHIEDENEN BEOBACHTUNGSWELLENLAENGEN
      DO 47 NW=1,8
C BEGINN DER SCHLEIFE FUER DIE VERSCHIEDENEN DIFFERENTIALGLEICHUNGSTYPEN
      DO 47 IN=2,4
      IMA=IN-2
      IME=IN-1
      DO 47 IM=IMA,IME
      IK=0
      II=IN+IK+IM
      II1=II+1
      IS=IK+IN
      PRINT 9,IN,IK,IM
    9 FORMAT(1H5,56X,3HIN=,I1,4X,3HIK=,I1,4X,3HIM=,I1)
      PRINT 10,LW(NW)
   10 FORMAT(1H0,57X,15HWELLENLAENGE = ,I3)
C BEGINN DER SCHLEIFE FUER DIE REFLEXIONSKORREKTUR
      DO 47 LR=1,2
      DO 50 L=1,9
   50 XX(L)=0.
      IF(LR.EQ.1) 471,473
  471 PRINT 472
  472 FORMAT(1H0,54X,24HOHNE REFLEXIONSKORREKTUR)
      GOTO 475
  473 PRINT 474
  474 FORMAT(1H0,54X,23HMIT REFLEXIONSKORREKTUR)
C BEGINN DER SCHLEIFE FUER DIE 14 AUSWERTEVERFAHREN
  475 DO 44 L=1,14
      IF(L.EQ.1)54,55
C BERECHNUNG DER EXTINKTION FUER DIE EINGESTRAHLTE WELLENLAENGE FUER
C METHODE 1-4
```

```
   54 DO 8 N=1,M
    8 E(N)=EW(N,6)
   55 IF (L.EQ.8) 51,53
C BERECHNUNG DER EXTINKTION FUER DIE EINGESTRAHLTE WELLENLAENGE FUER
C METHODE 5-8
   51 DO 52 N=1,M
   52 E(N)=STE(NW)*EW(N,NW)+VE(NW)
   53 PRINT 11,L
   11 FORMAT(1H ,10X,4HL = ,I2)
C BERECHNUNG DER INTEGRANDEN F
      GOTO(12,16,12,16,12,16,33,12,16,12,16,12,16,33),L
   12 DO 15 N=1,M
      DO 13 I=1,IN
      IF(LR.EQ.1) 131,132
  131 F(I,N)=EW(N,NW)**(I-1)*(1.-10.**(-E(N)))/E(N)
      GOTO 13
  132 F(I,N)=EW(N,NW)**(I-1)*(1.-10.**(-E(N)))/(E(N)*(1.-0.036*10.**(-E
     1( )))
   13 CONTINUE
      DO 14 I=1,IM
      J=I+IS
   14 F(J,N)=EW(N,NW)**I
   15 F(III,N)=1.
      GOTO 20
   16 DO 19 N=1,M
      DO 17 I=1,IN
      IF(LR.EQ.1) 171,172
  171 F(I,N)=EW(N,NW)**(I-1)*(1.-10.**(-E(N)))
      GOTO 17
  172 F(I,N)=EW(N,NW)**(I-1)*(1.-10.**(-E(N)))/(1.-0.036*10.**(-E(N)))
   17 CONTINUE
      DO 18 I=1,IM
      J=I+IS
   18 F(J,N)=E(N)*EW(N,NW)**I
   19 F(III,N)=E(N)
C BEGINN DER INTEGRALBERECHNUNG MIT HILFE DER FUNCTION ,,INT,,
   20 DO 21 I=1,8
   21 W(2,I)=0.
      DO 30 N=3,M1
      DO 22 N1=1,4
      N2=N1+N-3
      TF1(N1)=T(N2)
      TF2(N1)=EW(N2,NW)
      DO 22 I=1,III
   22 ZF(I,N1)=F(I,N2)
      DO 26 I=1,IS
      DO 23 IT=1,4
   23 ZFI(IT)=ZF(I,IT)
      GOTO(24,24,25,25,25,25,25,24,24,25,25,25,25),L
   24 W(N,I)=INT(TF1,ZFI)
      GOTO 26
   25 W(N,I)=INT(TF1,ZFI)+W(N-1,I)
   26 CONTINUE
      IM1=IM+1
      DO 30 I=1,IM1
      J=I+IS
      DO 27 IT=1,4
   27 ZFI(IT)=ZF(J,IT)
      GOTO(28,28,29,29,29,29,29,28,28,29,29,29,29),L
   28 W(N,J)=INT(TF2,ZFI)
      GOTO 30
   29 W(N,J)=INT(TF2,ZFI)+W(N-1,J)
```

```
   30 CONTINUE
      GOTO(38,38,38,38,31,31,31,38,38,38,38,31,31),L
   31 DO 32 I=1,III
      DO 32 N=1,M3
      MN=M1-N
      NM=N+M1
   32 W(NM,I)=-W(M1,I)+W(MN,I)
      GOTO 38
C BEGINN DER DIFFERENTIATION FUER METHODE 4,8 MIT HILFE EINER
C AUSGLEICHSPARABEL
   33 DO 37 N=4,M3
      DO 34 NPL=1,7
      NNP=N-4+NPL
      XP(NPL)=T(NNP)
   34 YP(NPL)=EW(NNP,NW)
      CALL AUSGLPAR(XP,YP,7,AP)
C ALS ABLEITUNG WIRD DIE STEIGUNG DER AUSGLEICHSPARABEL IM MITTLEREN
C PUNKT DEFINIERT
      ES(N)=AP(2)+2.*AP(3)*T(N)
      DO 35 I=1,IN
      IF(LR.EQ.1) 351,352
  351 W(N,I)=EW(N,NW)**(I-1)*(1.-10.**(-E(N)))/E(N)
      GOTO 35
  352 W(N,I)=EW(N,NW)**(I-1)*(1.-10.**(-E(N)))/(E(N)*(1.-0.036*10.**(-E
     1(N))))
   35 CONTINUE
      DO 36 I=1,IM
      J=I+IS
   36 W(N,J)=ES(N)*EW(N,NW)**I
   37 W(N,III)=ES(N)
C BEGINN DER AUSGLEICSRECHNUNG FUER DIE KONSTANTEN X(I)
   38 GOTO(39,39,39,39,40,40,41,39,39,39,39,40,40,41),L
   39 NA=3
      NE=M1
      GOTO 42
   40 NA=3
      NE=2*M-4
      GOTO 42
   41 NA=4
      NE=M3
   42 CALL AUSGL(W,NA,NE,II,X,XF,1)
      DO 48 I=1,IM
      I5=IN+I
   48 X(I5)=-X(I5)
C BERECHNUNG DER MITTELWERTE
      DO 44 I=1,II
      XX(I)=XX(I)+X(I)/14.
      XFP=100.*XF(I)/X(I)
      XFP=ABS(XFP)
C DRUCK DER ERGEBNISSE
      PRINT 43,I,X(I),XF(I),XFP
   43 FORMAT(1H ,20X,2HX(,I1,4H) = ,E10.3,4H +- ,E10.3,5X,F5.1)
   44 CONTINUE
      PRINT 45
   45 FORMAT(1H8,20X,11HMITTELWERTE)
      DO 47 I=1,II
      PRINT 46,I,XX(I)
   46 FORMAT(1H ,30X,2HX(,I1,4H) = ,E10.3)
   47 CONTINUE
      STOP
      END
```

```
      SUBROUTINE EKORE(LW,M,G,LD,STE,VE,NWE)
C KORREKTURPROGRAMM FUER DIE EXTINKTIONEN MIT DEN E-GERADEN
C UEBER DEN COMMONBEREICH WERDEN DIE EXTINKTIONEN UND DIE ZEITEN UEBERGE
C   EINGABEPARAMETER
C LW=SPALTENMATRIX FUER DIE BEOBACHTUNGSWELLENLAENGEN
C M=ZAHL DER MESSPUNKTE
C G=FEHLERSCHRANKE
C LD=0   ES WERDEN KEINE ZWISCHENWERTE GEDRUCKT
C LD=1   ES WERDEN BEI JEDEM KORREKTURSCHRITT ALLE PROZENTUALEN ABWEI-
C CHUNGEN UND DIE VERSCHIEBUNGEN UND STEIGUNGEN DER E-GERADEN GEDRUCKT
C NWE=INDEX FUER DIE EINGESTRAHLTE WELLENLAENGE
C   AUSGABEPARAMETER
C STE=STEIGUNGEN DER EW(NWE)/EW(NW)-GERADEN
C VE= VERSCHIEBUNGEN DERSELBEN GERADEN
C UEBER DEN COMMONBEREICH WERDEN DIE KORRIGIERTEN EXTINKTIONEN UEBERGEBE
      DIMENSION  YF(8),          C(60,8)          ,LW(8),ST(8,8),V(8,8),
     1Y(2),DP(60,8,8),TN(1680),NL(100),NWL(100),NVL(100),TMAXL(100)
     2,STE(8),VE(8)
      COMMON EW(60,8),T(60),W(120,10)
      L=0
C DRUCK DER EXTINKTIONEN
      PRINT 1,L,G
    1 FORMAT(1H1,11X,1HN,6X,4HT(N),16X,14HEXTINKTIONEN,,I3,13H,KORREKTUR
     1,G=,F6.2)
      PRINT 2,(LW(NW),NW=1,8)
    2 FORMAT(1H0,10X,13HWELLENLAENGE=,3X,8(7X,I3))
      DO 4 N=1,M
      PRINT 3,N,T(N),(EW(N,NW),NW=1,8)
    3 FORMAT(1H ,10X,I2,4X,F6.2,5X,8(4X,F6.3))
    4 CONTINUE
C DRUCK DER EXTINKTIONSDIFFERENZEN
      PRINT 5,L,G
    5 FORMAT(1H1,11X,1HN,6X,4HT(N),11X,23HEXTINKTIONSDIFFERENZEN,,I3,13H
     1,KORREKTUR,G=,F3.1)
      PRINT 2,(LW(NW),NW=1,8)
      DO 7 N=2,M
      DO 6 NW=1,8
    6 C(N,NW)=EW(1,NW)-EW(N,NW)
    7 PRINT 3,N,T(N),(C(N,NW),NW=1,8)
      PRINT 24
   24 FORMAT(1H1,10X,15HKORREKTURNUMMER,5X,4HNMAX,10X,13HWELLENLAENGEN,1
     15X,27HMAXIMALER FEHLER IN PROZENT)
C BERECHNUNG DER AUSGLEICHS-E-GERADEN
    8 DO 10 NW=2,8
      DO 10 NV=NW,8
      DO 9 N=1,M
      W(N,1)=EW(N,NW-1)
      W(N,2)=1.
    9 W(N,3)=EW(N,NV)
      CALL AUSGL(W,1,M,2,Y,YF,0)
      ST(NW-1,NV)=Y(1)
      V(NW-1,NV)=Y(2)
      DO 10 N=1,M
C BERECHNUNG DER PUNKTABSTAENDE VON DEN GERADEN MIT DER HESSESCHEN
C NORMALFORM
      D=ABS(EW(N,NV)-Y(1)*EW(N,NW-1)-Y(2))*SQRT(1.+Y(1)*Y(1))
C NULLPUNKTSABSTAND
      DD=SQRT(EW(N,NW-1)*EW(N,NW-1)+EW(N,NV)*EW(N,NV))
C DP IST DIE PROZENTUALE ABWEICHUNG
   10 DP(N,NW-1,NV)=100.*D/DD
C DIE GROESSTE PROZENTUALE ABWEICHUNG WIRD GESUCHT
      K=1
```

```
      DO 11 N=1,M
      DO 11 NW=2,8
      DO 11 NV=NW,8
      TN(K)=DP(N,NW-1,NV)
   11 K=K+1
      CALL GKZ(TN,28*M,TMAX,TMIN)
      DO 12 N=1,M
      DO 12 NW=2,8
      DO 12 NV=NW,8
      IF(TMAX.EQ.DP(N,NW-1,NV))13,12
   12 CONTINUE
   13 PRINT 25,L,N,LW(NW-1),LW(NV),TMAX
   25 FORMAT(1H ,16X,I3,12X,I2,9X,I3,11X,I3,24X,F5.2)
C KORREKTUR DES PUNKTES MIT DER GROESSTEN ABWEICHUNG
      EK=0.5*(ST(NW-1,NV)*EW(N,NW-1)+EW(N,NV)-V(NW-1,NV))/ST(NW-1,NV)
      EW(N,NV)=0.5*(ST(NW-1,NV)*EW(N,NW-1)+EW(N,NV)+V(NW-1,NV))
      EW(N,NW-1)=EK
      IF(LD.EQ.1) 14,21
C DRUCKPROGRAMM FUER DIE ZWISCHENWERTE, WIRD BEI LD=0 UEBERSPRUNGEN
   14 PRINT 15,L
   15 FORMAT(1H1,47X,25HPROZENTUALE ABWEICHUNGEN,,I3,10H.KORREKTUR)
      PRINT 16,(((LW(NW-1),LW(NV)),NV=NW,6),NW=2,6)
   16 FORMAT(1H0,7X,15(1X,I3,1H/,I3))
      DO 18 N=1,M
      PRINT 17,N,((DP(N,NW-1,NV),NV=NW,6),NW=2,6)
   17 FORMAT(1H ,3X,I2,1X,15(3X,F5.2))
   18 CONTINUE
      PRINT 19
   19 FORMAT(1H-,2X,10HSTEIGUNGEN)
      PRINT 20,((ST(NW-1,NV),NV=NW,6),NW=2,6)
   20 FORMAT(1H0,7X,15(2X,F6.3))
   21 L=L+1
      IF (L.EQ.1200) 23,22
   22 IF (TMAX.LE.G) 23,8
C DRUCK DER KORRIGIERTEN EXTINKTIONEN
   23 PRINT 1,L,G
      PRINT 2,(LW(NW),NW=1,8)
      DO 42 N=1,M
   42 PRINT 3,N,T(N),(EW(N,NW),NW=1,8)
C DRUCK DER KORRIGIERTEN EXTINKTIONSDIFFERENZEN
      PRINT 5,L,G
      PRINT 2,(LW(NW),NW=1,8)
      DO 44 N=1,M
      DO 43 NW=1,8
   43 C(N,NW)=EW(1,NW)-EW(N,NW)
   44 PRINT 3,N,T(N),(C(N,NW),NW=1,8)
      NWE1=NWE-1
      DO 50 NW=1,NWE1
      STE(NW)=ST(NW,NWE)
   50 VE(NW)=V(NW,NWE)
      STE(NWE)=1.
      VE(NWE)=0.
      NWE2=NWE+1
      DO 51 NW=NWE2,8
      STE(NW)=1./ST(NWE,NW)
   51 VE(NW)=-V(NWE,NW)*STE(NW)
      PRINT 60,NWE,(LW(NW),STE(NW),VE(NW),NW=1,8)
   60 FORMAT(1H8,10X,I3/1H8,8(10X,I3,5X,E10.3,2X,E10.3/1H8))
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE GKZ(A,N,AMAX,AMIN)
C SUCHPROGRAMM FUER DIE GROESSTE ZAHL AMAX UND DIE KLEINSTE ZAHL AMIN
C DER SPALTENMATRIX A MIT N ELEMENTEN
      DIMENSION A(2000)
      AMAX=A(1)
      AMIN=AMAX
      DO 4 I=1,N
      IF (AMAX.LE.A(I)) 1,2
    1 AMAX=A(I)
    2 IF(AMIN.GE.A(I)) 3,4
    3 AMIN=A(I)
    4 CONTINUE
      RETURN
      END
      SUBROUTINE AUSGL(W,N1,N2,M,Y,YF,NFE)
C LINEARE AUSGLEICHSRECHNUNG FUER N2-N1+1 GLEICHUNGEN MIT M UNBEKANNTEN
C EINGABEPARAMETER
C W=AUSZUGLEICHENDE MATRIX
C N1=BEGINN DES AUSGLEICHS
C N2=ENDE DES AUSGLEICHS
C M=ZAHL DER UNBEKANNTEN
C NFE=0   DIE DER AUSGLEICHSERGEBNISSE WERDEN NICHT BERECHNET
C NWE=1   DIE FEHLER WERDEN BERECHNET
C   AUSGABEPARAMETER
C Y=SPALTENMATRIX DER AUSGLEICHSKONSTANTEN
C YF=DEREN FEHLER
      DIMENSION W(120,10),A(10,10),B(10),Y(10),YF(10),AV(10,10)
C BERECHNUNG DER NORMALENGLEICHUNGEN
      DO 2  K1=1,10
      DO 1  K2=1,10
      AV(K1,K2)=0.
    1 A(K1,K2)=0.
    2 B(K1)=0.
      DO 4  N=N1,N2
      DO 4  K1=1,M
      DO 3  K2=K1,M
      A(K1,K2)=A(K1,K2)+W(N,K1)*W(N,K2)
    3 A(K2,K1)=A(K1,K2)
    4 B(K1)=B(K1)+W(N,K1)*W(N,M+1)
      IF(NFE)13,14
C BERECHNUNG DER INVERSEN MATRIX DER NORMALENMATRIX
   13 CALL INVERMAT(M,A,AV)
C LOESUNG DER DER NORMALGLEICHUNGEN NACH GAUSS
   14 CALL GAUSS(A,B,M,Y)
      IF(NFE)15,16
C BERECHNUNG DER FEHLER
   15 VV=0.
      DO 5 N=N1,N2
      V=W(N,M+1)
      DO 12 K1=1,M
   12 V=V-W(N,K1)*Y(K1)
    5 VV=VV+V*V
      VV=SQRT(VV/(N2-N1+1-M))
      DO 6 K=1,M
    6 YF(K)=VV*SQRT(AV(K,K))
   16 RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE INVERMAT(N,A,AV)
C BERECHNUNG DER INVERSEN MATRIX
C N=RANG DER MATRIX A
C A=ZU INVERTIERENDE MATRIX
C AV=INVERTIERTE MATRIX
      DIMENSION A(10,10),B(10),AV(10,10),X(10),AA(10,10)
      DO 3 M=1,N
      DO 1 I=1,N
    1 B(I)=0.
      B(M)=1.
      DO 4 I=1,N
      DO 4 K=1,N
    4 AA(I,K)=A(I,K)
      CALL GAUSS(AA,B,N,X)
      DO 2 J=1,N
    2 AV(J,M)=X(J)
    3 CONTINUE
      RETURN
      END
      SUBROUTINE GAUSS(A,B,M,Y)
C LOESUNG DES GLEICHUNGSSYSTEMS A(M,M)*Y(M)=B(M) NACH GAUSS
      DIMENSION A(10,10),B(10),X(10),Y(10)
      DO 8 I=1,M
      K=I
      I1=I+1
      DO 2  J=I1,M
      IF(ABSF(A(J,I))-ABSF(A(K,I))) 2,2,1
    1 K=J
    2 CONTINUE
      IF(K-I)5,5,3
    3 DO 4  J=I,M
      H=A(I,J)
      A(I,J)=A(K,J)
    4 A(K,J)=H
      H=B(I)
      B(I)=B(K)
      B(K)=H
    5 DO 6  K=I1,M
    6 A(I,K)=-A(I,K)/A(I,I)
      B(I)=-B(I)/A(I,I)
      DO 8 J=I1,M
      DO 7  K=I1,M
    7 A(J,K)=A(J,K)+A(I,K)*A(J,I)
    8 B(J)=B(J)+B(I)*A(J,I)
      I=M
    9 X(I)=B(I)
      I1=I+1
      DO 10 K=I1,M
   10 X(I)=X(I)+A(I,K)*X(K)
      Y(I)=-X(I)
      I=I-1
      IF(I)11,11,9
   11 RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE AUSGLPAR(XP,YP,NP,AP)
C BERECHNUNG DER AUSGLEICHSPARABEL Y=AP(1)+AP(2)*X+AP(3)*X*X
C   EINGABEPARAMETER
C XP=SPATENMATRIX DER X-KOORDINATEN
C YP=SPALTENMATRIX DER Y-OORDINATEN
C NP=ZAHL DER AUSZUGLEICHENDE PUNKTE
C   AUSGABEPARAMETER
C AP=SPALTENMATRIX DER AUSGLEICHSKONSTANTEN
      DIMENSION XP(20),YP(20),AP(3),A(10,10),B(10)
      X1=X2=X3=X4=Y1=XY=X2Y=0.
      DO 1 N=1,7
      X1=X1+XP(N)
      X2=X2+XP(N)*XP(N)
      X3=X3+XP(N)*XP(N)*XP(N)
      X4=X4+XP(N)*XP(N)*XP(N)*XP(N)
      Y1=Y1+YP(N)
      XY=XY+XP(N)*YP(N)
    1 X2Y=X2Y+XP(N)*XP(N)*YP(N)
      A(1,1)=FLOAT(NP)
      A(1,2)=A(2,1)=X1
      A(1,3)=A(2,2)=A(3,1)=X2
      A(2,3)=A(3,2)=X3
      A(3,3)=X4
      B(1)=Y1
      B(2)=XY
      B(3)=X2Y
      CALL GAUSS(A,B,3,AP)
      RETURN
      END
      FUNCTION INT(Z,ZF)
C INTEGRATIONS-FUNKTION
C   EINGABEPARAMETER
C Z=SPALTENMATRIX FUER DIE X-WERTE
C ZF=SPALTENMATRIX FUER DIE Y-WERTE
      REAL INT
      DIMENSION Z(4),ZF(4)
C INTERPOLATION NACH LAGRANGE
      X=(Z(2)+Z(3))*0.5
      XL1=(X-Z(2))*(X-Z(3))*(X-Z(4))/((Z(1)-Z(2))*(Z(1)-Z(3))*(Z(1)-Z(4)
     1))
      XL2=(X-Z(1))*(X-Z(3))*(X-Z(4))/((Z(2)-Z(1))*(Z(2)-Z(3))*(Z(2)-Z(4)
     1))
      XL3=(X-Z(1))*(X-Z(2))*(X-Z(4))/((Z(3)-Z(1))*(Z(3)-Z(2))*(Z(3)-Z(4)
     1))
      XL4=(X-Z(1))*(X-Z(2))*(X-Z(3))/((Z(4)-Z(1))*(Z(4)-Z(2))*(Z(4)-Z(3)
     1))
      ZM=XL1*ZF(1)+XL2*ZF(2)+XL3*ZF(3)+XL4*ZF(4)
C INTEGRATION NACH SIMPSON
      INT=(ZF(2)+4.*ZM+ZF(3))*(Z(3)-Z(2))/6.
      RETURN
      END
```

```
      PROGRAM MATHTEST
      DIMENSION X(6),E(150),T(150)
      COMMON EW(60,8),T(60),W(120,10)
      CALL NOTABORT
      DO 1 L=2,6,4
      DO 2 N=1,6
      READ 3,X(N)
    3 FORMAT(E10.3)
    2 CONTINUE
      PRINT 10,(X(N),N=1,6)
   10 FORMAT(1H8,6(5X,E10.3))
      EX=E(1)=1.435
      T(1)=TD=0.
      M=MM=
    6 C=D(L,EX,EX-0.0001,X)
      TD=TD+C
      IF (M-200) 4,5
    4 M=M+1
      EX=EX-0.0001
      GOTO 6
    5 MM=MM+1
      T(MM)=TD
      EX=EX-0.0001
      E(MM)=EX
      M=1
      IF (EX.LE.0.4) 7,6
    7 DO 9 N=1,MM
      PRINT 8,T(N),E(N)
    8 FORMAT(1H8,2(4X,E10.3))
    9 CONTINUE
      CALL KINTEST(E,50)
    1 CONTINUE
      STOP
      END
      FUNCTION D(L,E1,E2,X)
      DIMENSION X(6)
      EM=(E1+E2)*0.5
      DE=E2 E1
      IF (L.EQ.2) 2,6
    2 D=DE*EM/((X(1)+X(2)*EM)*(1.-10.**(-EM)))
      GOTO 1
    6 D=DE*EM*(1.+X(5)*EM+X(6)*EM*EM)/((X(1)+X(2)*EM+X(3)*EM*EM+X(4)*EM
     1EM*EM)*(1.-10.**(-EM)))
    1 RETURN
      END
```

Die theoretischen t(E')-Funktionen wurden mit Hilfe des Programms MATHTEST berechnet und untersucht, welches KINTEST als Subroutine verwendet.

3. Meßwerte

Versuchsparameter

Temperatur: $t = 20^{o}C$
eingestrahlte Wellenlänge: (313 ± 1) nm

Azobenzol	Versuch 1	$E_{268,2} = 0.279$	$c_o = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
	Versuch 2	$E_{268,2} = 0.329$	$c_o = 7{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
	Versuch 3	$E_{268,2} = 0.371$	$c_o = 8{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
Chalkon		$E_{266,3} = 0.573$	$c_o = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Die Maßeinheit für die Bestrahlungsdauer t ist Sekunde. Bei der Versuchsauswertung wird t jedoch dimensionslos verwendet; das bedeutet, daß alle Konstanten x_i ebenfalls dimensionslos sind.

Extinktions-Zeit-Tabellen

Siehe S. 98 bis 101.

AZOBENZOL VERSUCH 1 EXTINKTIONEN

T	250NM	280NM	290NM	300NM	310NM	313NM	320NM	330NM
0	.144	.520	.812	1.136	1.380	1.435	1.439	1.280
16.0	.148	.518	.807	1.126	1.365	1.420	1.424	1.266
32.0	.153	.515	.800	1.115	1.354	1.406	1.409	1.254
48.0	.157	.513	.795	1.106	1.339	1.392	1.393	1.240
64.0	.162	.510	.789	1.096	1.325	1.379	1.379	1.226
80.0	.166	.508	.783	1.086	1.311	1.363	1.363	1.212
96.0	.171	.506	.778	1.076	1.299	1.349	1.349	1.199
112.0	.175	.503	.772	1.066	1.284	1.333	1.333	1.185
128.0	.180	.501	.767	1.057	1.270	1.319	1.319	1.171
144.0	.184	.499	.761	1.048	1.257	1.305	1.304	1.159
160.0	.188	.496	.756	1.038	1.245	1.291	1.290	1.145
176.0	.193	.495	.751	1.028	1.232	1.278	1.275	1.132
192.0	.197	.493	.746	1.019	1.220	1.265	1.261	1.120
208.0	.201	.491	.740	1.010	1.207	1.251	1.248	1.107
224.0	.206	.489	.734	1.001	1.195	1.237	1.234	1.094
240.0	.210	.487	.730	.992	1.183	1.225	1.220	1.082
256.0	.214	.485	.724	.982	1.171	1.213	1.208	1.070
272.0	.219	.482	.720	.974	1.160	1.200	1.194	1.057
288.0	.222	.480	.714	.965	1.147	1.187	1.180	1.043
304.0	.226	.479	.709	.957	1.135	1.174	1.166	1.032
320.0	.230	.476	.704	.948	1.123	1.160	1.153	1.020
336.0	.235	.475	.700	.940	1.110	1.148	1.140	1.008
352.0	.239	.473	.693	.931	1.098	1.135	1.127	.996
368.0	.243	.471	.689	.922	1.087	1.123	1.114	.983
384.0	.247	.469	.684	.914	1.075	1.111	1.102	.973
400.0	.250	.467	.679	.905	1.065	1.100	1.090	.962
416.0	.254	.465	.675	.898	1.054	1.089	1.078	.952
432.0	.258	.463	.670	.889	1.043	1.078	1.066	.940
448.0	.261	.461	.666	.880	1.032	1.066	1.054	.928
464.0	.265	.460	.661	.872	1.021	1.054	1.042	.917
480.0	.269	.458	.657	.865	1.010	1.042	1.031	.905
496.0	.273	.456	.652	.857	.999	1.030	1.019	.895
512.0	.277	.454	.648	.847	.988	1.019	1.007	.884
528.0	.280	.452	.643	.840	.977	1.008	.994	.873
544.0	.284	.450	.639	.832	.966	.997	.982	.863
560.0	.288	.449	.634	.824	.955	.985	.970	.852
576.0	.291	.447	.630	.818	.945	.974	.958	.842
592.0	.295	.445	.625	.808	.935	.963	.947	.833
608.0	.299	.443	.622	.801	.925	.951	.936	.823
624.0	.302	.442	.618	.794	.915	.941	.924	.809
640.0	.305	.440	.613	.787	.905	.930	.914	.800
656.0	.308	.438	.609	.780	.895	.920	.903	.790
672.0	.312	.437	.605	.773	.884	.909	.893	.780
688.0	.315	.435	.601	.767	.875	.900	.883	.772
704.0	.319	.434	.598	.760	.865	.890	.873	.761
720.0	.322	.432	.593	.753	.858	.880	.862	.752
736.0	.325	.431	.590	.747	.848	.869	.853	.743
752.0	.328	.429	.586	.740	.840	.861	.842	.733
768.0	.331	.428	.582	.733	.832	.850	.833	.725
784.0	.334	.426	.579	.727	.822	.840	.822	.717
800.0	.336	.425	.574	.720	.815	.833	.813	.709
816.0	.339	.423	.571	.713	.806	.823	.803	.700
832.0	.342	.421	.568	.708	.798	.815	.795	.691
848.0	.345	.420	.564	.701	.789	.806	.786	.682
864.0	.348	.419	.560	.696	.781	.798	.777	.675
880.0	.351	.417	.557	.690	.772	.789	.767	.667
896.0	.354	.416	.553	.683	.765	.780	.760	.659
912.0	.356	.414	.550	.678	.757	.773	.750	.651
928.0	.359	.413	.546	.672	.750	.764	.741	.642
944.0	.362	.412	.543	.668	.742	.757	.732	.635

AZOBENZOL VERSUCH 2 EXTINKTIONEN

T	250NM	280NM	290NM	300NM	310NM	313NM	320NM	330NM
0	.174	.603	.943	1.323	1.608	1.670	1.673	1.490
32.0	.185	.598	.930	1.299	1.575	1.637	1.639	1.459
64.0	.196	.592	.917	1.275	1.542	1.601	1.602	1.426
96.0	.207	.588	.903	1.252	1.510	1.568	1.567	1.393
128.0	.218	.582	.889	1.229	1.477	1.533	1.531	1.360
160.0	.230	.577	.877	1.205	1.446	1.500	1.496	1.329
192.0	.240	.572	.863	1.183	1.415	1.465	1.461	1.296
224.0	.250	.567	.850	1.160	1.383	1.433	1.427	1.265
256.0	.261	.562	.838	1.137	1.352	1.400	1.392	1.235
288.0	.271	.557	.825	1.115	1.324	1.370	1.360	1.203
320.0	.281	.552	.814	1.095	1.294	1.340	1.329	1.174
352.0	.291	.548	.801	1.074	1.267	1.310	1.299	1.145
384.0	.300	.542	.790	1.054	1.240	1.280	1.269	1.119
416.0	.310	.538	.779	1.035	1.214	1.253	1.240	1.092
448.0	.320	.533	.768	1.014	1.186	1.223	1.210	1.065
480.0	.329	.529	.757	.994	1.160	1.195	1.181	1.038
512.0	.338	.524	.746	.975	1.134	1.168	1.152	1.011
544.0	.347	.521	.736	.956	1.109	1.141	1.124	.985
576.0	.355	.517	.725	.938	1.083	1.114	1.096	.960
608.0	.364	.512	.715	.918	1.058	1.088	1.068	.936
640.0	.372	.509	.705	.901	1.035	1.064	1.042	.912
672.0	.380	.505	.696	.895	1.013	1.040	1.018	.891
704.0	.386	.502	.687	.870	.991	1.017	.995	.869
736.0	.393	.499	.679	.856	.971	.998	.973	.849
768.0	.400	.495	.670	.842	.952	.976	.952	.830
800.0	.407	.493	.663	.828	.935	.957	.933	.811
832.0	.414	.490	.656	.813	.916	.935	.912	.792
864.0	.420	.487	.649	.799	.899	.914	.892	.773
896.0	.427	.483	.640	.786	.880	.897	.871	.753
928.0	.434	.480	.632	.773	.859	.878	.849	.734
960.0	.440	.477	.625	.760	.840	.856	.829	.724
992.0	.446	.474	.618	.747	.822	.837	.809	.698
1024.0	.452	.471	.610	.732	.805	.819	.790	.680
1056.0	.458	.468	.601	.720	.788	.800	.770	.664
1088.0	.463	.465	.595	.709	.770	.782	.752	.648
1120.0	.469	.463	.588	.698	.755	.767	.735	.631
1152.0	.474	.460	.581	.687	.741	.751	.719	.616
1184.0	.479	.458	.577	.677	.728	.737	.703	.601
1216.0	.484	.456	.570	.667	.714	.721	.689	.588
1248.0	.489	.454	.565	.659	.701	.708	.674	.573

AZOBENZOL VERSUCH 3 EXTINKTIONEN

T	250NM	290NM	300NM	310NM	313NM	320NM	330NM	340NM
.0	.201	1.072	1.496	1.815	1.885	1.892	1.685	1.044
32.0	.208	1.065	1.485	1.800	1.870	1.875	1.671	1.034
64.0	.214	1.057	1.470	1.780	1.850	1.858	1.651	1.022
96.0	.220	1.050	1.459	1.761	1.832	1.835	1.635	1.012
128.0	.225	1.044	1.448	1.749	1.818	1.818	1.620	1.002
160.0	.230	1.037	1.435	1.730	1.795	1.795	1.601	.991
192.0	.234	1.032	1.425	1.720	1.782	1.782	1.590	.981
224.0	.240	1.025	1.414	1.703	1.768	1.768	1.572	.970
256.0	.246	1.018	1.402	1.689	1.750	1.750	1.557	.960
288.0	.251	1.011	1.390	1.670	1.732	1.732	1.540	.950
320.0	.257	1.002	1.377	1.652	1.713	1.713	1.522	.940
352.0	.263	.997	1.365	1.636	1.697	1.697	1.503	.928
384.0	.269	.990	1.352	1.619	1.678	1.678	1.488	.919
416.0	.275	.980	1.340	1.602	1.660	1.660	1.470	.906
448.0	.280	.973	1.327	1.584	1.641	1.641	1.453	.898
480.0	.286	.966	1.318	1.571	1.628	1.628	1.440	.885
512.0	.291	.961	1.305	1.554	1.610	1.610	1.423	.878
544.0	.297	.955	1.293	1.539	1.592	1.592	1.405	.865
576.0	.301	.948	1.281	1.522	1.575	1.575	1.389	.858
608.0	.306	.940	1.270	1.509	1.560	1.560	1.374	.845
640.0	.313	.935	1.259	1.492	1.542	1.535	1.359	.838
672.0	.319	.928	1.247	1.479	1.529	1.520	1.344	.826
704.0	.324	.921	1.236	1.463	1.511	1.501	1.329	.819
736.0	.330	.918	1.225	1.446	1.495	1.485	1.311	.808
768.0	.334	.910	1.215	1.431	1.480	1.470	1.299	.800
800.0	.339	.902	1.204	1.419	1.465	1.454	1.284	.790
832.0	.344	.898	1.193	1.404	1.449	1.439	1.269	.780
864.0	.349	.885	1.178	1.390	1.435	1.421	1.253	.773
896.0	.354	.882	1.170	1.374	1.418	1.405	1.238	.762
928.0	.359	.879	1.160	1.360	1.400	1.390	1.223	.751
960.0	.365	.873	1.150	1.345	1.386	1.372	1.210	.745
992.0	.370	.867	1.139	1.330	1.371	1.356	1.194	.735
1024.0	.374	.860	1.129	1.316	1.356	1.341	1.180	.728
1056.0	.379	.857	1.120	1.302	1.342	1.327	1.166	.718
1088.0	.384	.848	1.109	1.290	1.327	1.310	1.152	.709
1120.0	.389	.842	1.099	1.275	1.311	1.295	1.139	.699
1152.0	.394	.838	1.088	1.262	1.299	1.280	1.125	.691
1184.0	.399	.830	1.078	1.248	1.284	1.265	1.111	.684
1216.0	.404	.825	1.068	1.234	1.270	1.250	1.096	.675
1248.0	.409	.821	1.059	1.221	1.255	1.236	1.084	.667
1280.0	.413	.818	1.050	1.209	1.241	1.221	1.071	.659
1312.0	.417	.810	1.040	1.196	1.229	1.209	1.058	.650
1344.0	.421	.803	1.031	1.183	1.215	1.194	1.045	.640
1376.0	.426	.800	1.021	1.170	1.201	1.180	1.032	.632
1408.0	.430	.795	1.012	1.158	1.189	1.166	1.020	.625
1440.0	.434	.789	1.004	1.146	1.175	1.153	1.008	.619
1472.0	.439	.784	.994	1.135	1.162	1.140	.996	.611

T	CHALKON EXTINKTIONEN 240NM	260NM	280NM	300NM	313NM	330NM
0	.337	.474	.865	1.384	1.437	.820
1.0	.344	.480	.863	1.379	1.431	.818
3.1	.352	.484	.860	1.364	1.413	.804
5.1	.361	.489	.855	1.349	1.396	.798
7.2	.370	.494	.844	1.330	1.375	.782
9.2	.379	.495	.840	1.315	1.358	.772
11.2	.387	.502	.835	1.301	1.338	.761
13.3	.395	.509	.822	1.282	1.320	.750
15.3	.402	.513	.820	1.270	1.304	.741
17.4	.411	.518	.815	1.255	1.286	.731
19.4	.418	.521	.805	1.238	1.268	.720
21.5	.428	.528	.800	1.221	1.250	.710
23.5	.435	.531	.791	1.205	1.231	.700
25.5	.444	.538	.786	1.190	1.211	.688
27.6	.454	.541	.779	1.172	1.192	.677
29.6	.460	.548	.772	1.157	1.175	.667
31.7	.470	.551	.765	1.139	1.153	.652
33.7	.478	.558	.760	1.126	1.138	.642
35.8	.485	.560	.752	1.112	1.122	.635
37.8	.491	.562	.749	1.098	1.107	.624
41.9	.508	.571	.732	1.068	1.072	.604
46.0	.522	.581	.721	1.038	1.037	.584
50.1	.538	.590	.711	1.012	1.007	.568
54.2	.551	.598	.700	.984	.962	.549
58.2	.562	.603	.690	.961	.948	.532
62.3	.571	.609	.681	.940	.923	.513
66.4	.588	.618	.670	.915	.896	.502
70.5	.595	.622	.662	.898	.875	.489
74.6	.608	.630	.656	.877	.850	.475
78.7	.618	.634	.646	.858	.828	.464
86.7	.633	.644	.632	.822	.790	.440
94.8	.649	.651	.621	.798	.758	.422
102.8	.664	.661	.609	.769	.724	.401
110.9	.678	.670	.598	.741	.695	.385
118.9	.688	.677	.590	.721	.672	.371
127.0	.700	.681	.580	.701	.647	.356
135.0	.709	.687	.571	.681	.626	.343
143.1	.717	.691	.568	.668	.609	.333
159.3	.729	.699	.554	.641	.578	.315
175.5	.740	.702	.547	.622	.557	.303

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Methode der formalen Integration wird die Photoisomerisation von Azobenzol und Chalkon kinetisch untersucht. Im Vergleich zu den bisher üblichen Methoden der kinetischen Analyse hat die formale Integration den Vorteil, daß nur direkte Meßgrößen benötigt werden - nämlich die Extinktion als Funktion der Zeit. Im Gegensatz zu den Methoden von E.FISCHER und G.ZIMMERMAN ist es möglich, aus den berechneten Reaktionsparametern das photostationäre Spektrum zu ermitteln; dieses kann dann als weitere Testmöglichkeit mit den experimentellen Werten verglichen werden. Darüber hinaus ist es möglich, die Extinktions-Zeit-Funktion für beliebig viele Wellenlängen des Spektrums auszuwerten und dadurch systematische Abweichungen leichter zu erkennen. Die verschiedenen Auswerte- und Korrekturverfahren steigern die Empfindlichkeit der formalen Integration soweit, daß äußerst geringe Abweichungen von der normalen Isomerisationskinetik festgestellt werden können. Diese lassen sich durch bimolekulare Reaktionen zwischen den Molekülen im angeregten und im Grundzustand deuten.

VIII. LITERATURVERZEICHNIS

1. H.MAUSER, Z.Naturforsch. 19a, 767 (1964)
2. H.MAUSER, Z.Naturforsch. 23b, 1021 und 1025 (1968)
3. S.MALKIN, E.FISCHER, J.phys.Chem. 66, 2482 (1962)
4. D.GEGIOU, K.A.MUSKAT, E.FISCHER, J.Am.Chem.Soc. 90, 12 (1968)
5. G.ZIMMERMAN, L.-Y.CHOW, U.-J.PAIK, J.Am.Chem.Soc. 80, 3528 (1958)
6. P.P.BIRNBAUM, D.W.G.STYLE, Trans.Far.Soc. 50, 1192 (1954)
7. G.S.HAMMOND et al., J.Am.Chem.Soc. 86, 3197 (1964)
8. J.SALTIEL et al., J.Am.Chem.Soc. 90, 4759 (1968); vgl. auch E.FISCHER, Diskussionsvortrag, Bunsentagung Frankfurt 1969
9. H.RAU, Ber.Bunsenges.phys.Chem. 72, 408 (1968)
10. H.MAUSER, Z.Naturforsch. 22b, 367 (1967)
11. E.KAMKE, Differentialgleichungen I, 4.Aufl., Leipzig 1962
12. R.ZURMÜHL, Praktische Mathematik, 3.Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961
13. E.HARDTWIG, Fehler- und Ausgleichsrechnung, 1.Aufl., Mannheim 1968
14. H.v.MANGOLDT, K.KNOPP, Einführung in die höhere Mathematik I, 11.Aufl., Leipzig 1958
15. L.BERGMANN, Cl.SCHAEFER, Lehrbuch der Experimentalphysik III.1, 3.Aufl., Berlin 1963
16. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen II.8, 6.Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962
17. S.YAMASHITA, H.ONO, O.TOYAMA, Bull.Chem.Soc.Jap. 35, 1849 (1962)

18. Th.FÖRSTER, Z.Elektrochem. 64, 157 (1960)

19. A.H.COOK, J.Chem.Soc. (London) 1938, 876

20. Org. Syntheses, Coll. Vol. I 71 (1951)

21. R.E.LUTZ, R.H.JORDAN, J.Am.Chem.Soc. 72, 4090 (1950)

22. H.MAUSER, B.NICKEL, U.SPROESSER, V.BIHL, Z.Naturforsch. 22b, 903 (1967)

23. Computer Systems FORTRAN, Reference Manual, Control Data Corporation, Palo Alto, California, 1966

24. D.MÜLLER, Programmierung elektronischer Rechenanlagen, 1.Aufl., Mannheim 1964

LEBENSLAUF

Am 19.1.1942 wurde ich als Tochter des Chemikers Dr.-Ing. Erich Hezel und seiner Ehefrau Gabriele, geb. Wäntig, in Dresden geboren. 1948 zog ich mit meinen Eltern nach Herdecke/Ruhr. Nach vierjähriger Grundschulzeit trat ich Ostern 1952 in das Städt. Gymnasium Wetter/Ruhr ein, an dem ich im Frühjahr 1961 das Abitur ablegte.

Seit dem Sommersemester 1961 studiere ich an der Universität Tübingen Physik. Am 11.6.1964 bestand ich das Vorexamen und legte am 14.6.1967 die Diplomhauptprüfung in Physik ab. Während der Semesterferien habe ich insgesamt 6 Monate im Analytisch-Physikalischen Labor der Lackfabrik Ewald Dörken AG, Herdecke, gearbeitet und 3 Monate bei der Stadtsparkasse Hagen/Westfalen praktiziert.

In der Zeit von Oktober 1967 bis August 1969 habe ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Mauser meine Doktorarbeit "Zur kinetischen Analyse von Photoreaktionen mit Hilfe der formalen Integration" angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

M.Auwärter, N.Bartling, K.Brandt, W.Braunbek, H.Ehlich, G.Kortüm, H.Krüger, E.Leopoldt, G.Mack, H.Mauser, G.Möllenstedt, R.Mühleisen, E.Müller, M.Müller, W.Ott, M.Reimer, W.Rüdorff, H.H.Schäfer, E.Schmid, J.Sommer, E.Stumpp, H.Suhr, J.Tröger, H.Wielandt, K.Wildermuth, H.Wittern, K.Zeller.